



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Właściwości akustyczne i termodynamiczne cieczy jonowych - wpływ budowy, temperatury i ciśnienia

**Author:** Małgorzata Musiał

**Citation style:** Musiał Małgorzata. (2019). Właściwości akustyczne i termodynamiczne cieczy jonowych - wpływ budowy, temperatury i ciśnienia. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Instytut Chemii

**mgr Małgorzata Musiał**

**„Właściwości akustyczne i termodynamiczne cieczy jonowych -  
wpływ budowy, temperatury i ciśnienia”**

**Rozprawa doktorska**

**Promotor: dr hab. Marzena Dzida, prof. UŚ**

Katowice 2019

*Serdeczne podziękowania kieruję ....*  
*do dr hab. Marzeny Dzidy, prof. UŚ, której wsparcie*  
*i pomoc były kluczowymi elementami podczas powstawania tej pracy*  
*do dr. hab. Edwarda Zorębskiego*  
*za każdą życzliwość, pomoc i poświęcony mi czas*

*Pracę dedykuję tacie, którego miłość*  
*i wsparcie zostaną ze mną na zawsze*

## Spis treści

1. Wstęp.....	6
1.1. Wprowadzenie .....	6
1.2. Cel i przedmiot badań.....	8
CZEŚĆ TEORETYCZNA .....	14
2. Charakterystyka cieczy jonowych.....	14
2.1. Właściwości cieczy jonowych.....	14
2.2. Zastosowania cieczy jonowych .....	15
3. Właściwości akustyczne fazy ciekłej .....	17
3.1. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej.....	17
3.2. Fazowa i grupowa prędkość propagacji fali ultradźwiękowej .....	17
3.3. Absorpcja ultradźwiękowa .....	18
3.4. Dyspersja prędkości ultradźwięków .....	19
3.5. Termodynamiczna prędkość propagacji fali ultradźwiękowej .....	20
4. Badania właściwości akustycznych cieczy jonowych – stan wiedzy .....	20
4.1. Prędkość ultradźwięków w cieczach jonowych .....	20
4.1.1. Badania prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w cieczach jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym.....	21
4.1.2. Wysokociśnieniowe badania prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych .....	22
4.1.3. Badania wpływu budowy cieczy jonowych na prędkość ultradźwięków .....	24
4.2. Absorpcja ultradźwiękowa w cieczach jonowych.....	25
4.3. Dyspersja prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych .....	27
5. Wysokociśnieniowe badania właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych – stan wiedzy .....	27
5.1. Wysokociśnieniowe badania gęstości .....	28
5.2. Wysokociśnieniowe badania lepkości i przewodnictwa właściwego.....	31
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	32
6. Charakterystyka odczynników .....	32
7. Zakres badań .....	34
8. Metody badawcze.....	35
8.1. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej.....	35
8.2. Gęstość.....	38
8.3. Izobaryczna pojemność cieplna .....	38
8.4. Przewodnictwo właściwe .....	39



8.5. Lepkość.....	39
8.6. Napięcie powierzchniowe.....	39
8.7. Kąty zwilżania .....	40
8.8. Cytotoksyczność .....	40
8.9. Stabilność termiczna.....	41
8.10. Widma $^1\text{H}$ NMR .....	41
9. Prezentacja wyników.....	41
9.1. Prędkość ultradźwięków .....	41
9.1.1. Fazowa prędkość ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym .....	42
9.1.2. Grupowa prędkość ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym.....	47
9.1.3. Chlorek 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy jako przykład cieczy, która uwydatnia ograniczenia pomiarów prędkości ultradźwięków .....	52
9.1.4. Warunki pomiaru fazowej prędkości ultradźwięków pod wysokim ciśnieniem ....	55
9.1.5. Fazowa prędkość ultradźwięków pod wysokimi ciśnieniami.....	63
9.2. Gęstość pod ciśnieniem atmosferycznym.....	68
9.3. Właściwa izobaryczna pojemność cieplna pod ciśnieniem atmosferycznym .....	70
9.4. Lepkość pod ciśnieniem atmosferycznym.....	72
9.5. Napięcie powierzchniowe.....	73
9.6. Kąty zwilżania .....	75
9.7. Cytotoksyczność .....	76
10. Opracowanie wyników.....	76
10.1. Badania pod ciśnieniem atmosferycznym .....	76
10.1.1. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej.....	77
10.1.2. Współczynniki ściśliwości izoentropowej i izotermicznej .....	80
10.1.3. Izochoryczna pojemność cieplna .....	81
10.1.4. Ciśnienie wewnętrzne .....	81
10.1.5. Przewodnictwo cieplne .....	84
10.2. Badania pod wysokimi ciśnieniami .....	86
10.2.1. Wyznaczanie związku $p\rho T$ metodą akustyczną.....	86
10.2.2. Gęstość w funkcji temperatury i ciśnienia .....	88
10.2.3. Izobaryczna pojemność cieplna w funkcji temperatury i ciśnienia .....	88
10.2.4. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury i ciśnienia .....	91
10.2.5. Współczynnik ściśliwości izoentropowej w funkcji temperatury i ciśnienia .....	91

10.2.6. Współczynnik ściśliwości izotermicznej w funkcji temperatury i ciśnienia .....	94
10.2.7. Izochoryczna pojemność cieplna w funkcji temperatury i ciśnienia .....	94
10.2.8. Ciśnienie wewnętrzne w funkcji temperatury i ciśnienia .....	97
11. Dyskusja wyników i wnioski .....	99
11.1. Wpływ budowy anionu cieczy jonowych na właściwości akustyczne i termodynamiczne .....	99
11.2. Wpływ długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie cieczy jonowych na właściwości akustyczne i termodynamiczne .....	104
11.2.1. W jaki sposób zmiana struktury cieczy jonowych z globularnej na gąbczastą znajduje odzwierciedlenie we właściwościach termodynamicznych?.....	104
11.2.2. Subtelny efekt wpływu długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie na prędkość ultradźwięków .....	109
11.2.3. Subtelny efekt wpływu długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie na właściwości powierzchniowe.....	115
11.3. Wpływ struktury kationu na właściwości akustyczne i termodynamiczne .....	116
11.4. Wpływ temperatury i ciśnienia na właściwości akustyczne i termodynamiczne .....	121
11.4.1. Izobaryczna rozszerzalność termiczna.....	121
11.4.2. Izobaryczna oraz izochoryczna pojemność cieplna .....	123
11.4.3. Ciśnienie wewnętrzne jako kryterium klasyfikacji cieczy jonowych pod względem występujących w nich oddziaływań wodorowych .....	127
11.5. Metoda akustyczna jako narzędzie do poszukiwania nowych zastosowań cieczy jonowych .....	134
11.5.1. Ciecze jonowe jako ciekłe nośniki ciepła .....	135
11.5.2. Ciecze jonowe jako płyny hydrauliczne .....	137
12. Podsumowanie .....	140
13. Podziękowania .....	143
14. Literatura .....	144
15. Dorobek naukowy .....	164

# 1. Wstęp

## 1.1. Wprowadzenie

Ciecze jonowe są związkami niezmiernie popularnymi w wielu ośrodkach naukowych i technologicznych na całym świecie. Istnieje kilka niezależnych historii dotyczących odkrycia cieczy jonowych [Welton, 2018]. Najstarsza i pierwsza z nich sięga roku 1914, gdy Paul Walden odkrył, że azotan(V) etyloamoniowy  $[N_{2000}][NO_3]$  ma temperaturę topnienia niższą od temperatury pokojowej, wynoszącą 285,15 K [Walden, 1914]. Walden skupił swoją uwagę na zbadaniu związku między rozmiarem cząsteczek  $[N_{2000}][NO_3]$ , a jego przewodnictwem elektrycznym [Walden, 1914]. Niestety później, poza krótką wzmianką o badaniu parachory niektórych podobnych stopionych soli w 1929 r. [Sugden i Wilkins, 1929], potencjał tego odkrycia pozostawał niezauważony przez bardzo długi czas. Prawie 40 lat po odkryciu Waldena, inna grupa niezależnie dostrzegła potencjalne korzyści z obniżenia temperatury topnienia stopionych soli, z którymi pracowali. Hurley i Weir mieszała halogenki *N*-alkilopirydyniowe z halogenkami metali, aby otrzymywać roztwory, w których metale mogłyby być galwanizowane [Hurley i Weir, 1951]. Podczas tych badań odkryli, że bromotrichloroglinian *N*-etylopirydyniowy  $[C_2py][AlCl_3Br]$  w proporcji 2:1 mol·m<sup>-3</sup> ( $AlCl_3$  do  $[C_2py]Br$ ) jest ciekły w temperaturze pokojowej. Grupa Osteryounga poszukiwała układu, który byłby ciekły w temperaturze pokojowej w szerszym zakresie składu. Znalezione homolog bromotrichloroglinian *N*-butylopirydyniowy  $[C_4py][AlCl_3Br]$  [Robinson i Osteryoung, 1979], który scharakteryzowano za pomocą spektroskopii Ramana. W kolejnym niezależnym wątku historii cieczy jonowych, rozpoczynającym się w roku 1972 badano inne układy z kationami organicznymi o niskiej temperaturze topnienia. Parshall używał trichlorogermanianu tetraetyloamoniowego  $[N_{2222}][GeCl_3]$  o temperaturze topnienia 341,15 K i trichlorocynianu tetraetyloamoniowego  $[N_{2222}][SnCl_3]$  o temperaturze topnienia 351,15 K jako rozpuszczalników w katalizowanych przez platynę reakcjach uwodorniania [Parshall, 1972]. Badania Parshalla zainspirowały grupę Yoka do powrotu do badań dichloromiedzianu trietyloamoniowego  $[N_{2220}][CuCl_2]$ , będącego „olejem” w temperaturze pokojowej [Yoke i wsp., 1963], co zaowocowało w późniejszym czasie badaniem wielu podobnych układów amoniowych i fosfoniowych [Axtel i wsp., 1973]. Z kolei Ford i wsp. badali stopione tetraalkiloborany tetraalkiloamoniowe, a w szczególności trietyloheksyloboran trietyloheksyloamoniowy  $[N_{6222}][B_{6222}]$ , który miał najniższą lepkość z szeregu [Ford i wsp., 1973, 1974]. Pierwszą pracę, w której połączono w całość dotychczasowe dane o układach soli

stopionych w temperaturze pokojowej opublikował Hussey w roku 1983 [Hussey, 1983]. Przed ukazaniem się wyżej wymienionej pracy układy badane w różnych ośrodkach pod kątem różnych zastosowań nie były uznawane za część jednolitej koncepcji. Osoby pracujące na układach chloroglinianowych były głównie elektrochemikami, podczas gdy osoby pracujące z innymi układami (np. amoniowymi) były bardziej zainteresowane syntezą i katalizą, co sugeruje, że te różne grupy nie były świadome swoich prac. Pod koniec XX wieku ciecze jonowe były uznawane za związki mające duży potencjał aplikacyjny w kontekście zielonych technologii [Freemanthe, 1998]. Od 1999 roku ciecze jonowe były dostępne komercyjnie w wysokiej jakości, a już rok później odbyła się konferencja w całości poświęcona cieczom jonowym, skupiająca się głównie na ich potencjalnych zastosowaniach [Welton, 2018].

Później wiele z informacji przyjmowanych wtedy za pewne okazało się nieprawdziwymi, ponieważ na podstawie kilku przykładów, a czasem nawet jednego próbowano uogólniać właściwości cieczy jonowych [Welton, 2018]. Jest to jednak tak szeroka grupa związków, praktycznie nieograniczona, o szerokim spektrum struktury i rozmiarów, a co z tym związane oddziaływań międzycząsteczkowych, że nie sposób ich opisać stosując uogólnienia, bardzo często poszczególne ciecze jonowe należy traktować indywidualnie.

Zrozumienie zachowania cieczy jonowych i ich właściwości ma kluczowe znaczenie dla praktycznego zastosowania. Do projektowania procesów technologicznych bądź do poszukiwania nowych zastosowań cieczy jonowych niezbędna jest znajomość wiarygodnych relacji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi, a strukturą cieczy jonowych zarówno w warunkach ciśnienia atmosferycznego, jak i pod wysokimi ciśnieniami [França i wsp., 2009; Kambic i wsp., 2014]. Historia cieczy jonowych pokazuje, że są to związki trudne do badań, a ich właściwości, odmienne od właściwości cieczy molekularnych, są przyczyną uzyskiwania wielu niemających sensu fizycznego wyników, co prowadzi do błędnego interpretowania zjawisk. Badania prędkości ultradźwięków ( $u$ ) są tego przykładem. Z drugiej strony, jedną z możliwości poznania pełnej charakterystyki termodynamicznej cieczy jest metoda akustyczna [Dzida i wsp., 2005; Burakowski i Gliński, 2008], oparta na termodynamicznej prędkości ultradźwięków. Poprzez relacje termodynamiczne, prędkość ultradźwięków pozwala na uzyskanie wiarygodnych informacji o właściwościach cieczy pod ciśnieniem atmosferycznym jak i cieczy skompresowanych. Przewagą metody akustycznej nad metodą wolumetryczną, densytometryczną, piezometryczną i tranzycjometryczną jest duża dokładność wyznaczania zależności prędkości propagacji fali ultradźwiękowej od

ciśnienia i temperatury [Dzida i wsp., 2005] jak również stosowane metody obliczeniowe [Musiał i wsp., 2019\*]. Metoda akustyczna daje zatem możliwość dokonania pełnej charakterystyki termodynamicznej cieczy, to jest wyznaczenia wiarygodnych temperaturowych i ciśnieniowych zależności wielkości termodynamicznych zarówno gibbsowskich, takich jak gęstość ( $\rho$ ), molowa izobaryczna pojemność cieplna ( $C_p$ ), ściśliwość izotermiczna ( $\kappa_T$ ), izobaryczna rozszerzalność termiczna ( $\alpha_p$ ) jak i niegibbsowskich, takich jak ściśliwość izoentropowa ( $\kappa_s$ ), molowa izochoryczna pojemność cieplna ( $C_V$ ) i ciśnienie wewnętrzne ( $p_{int}$ ). W niniejszej pracy skupiono się na rzetelnym określaniu i analizie właściwości akustycznych i termodynamicznych aprotycznych cieczy jonowych.

## 1.2. Cel i przedmiot badań

Mimo ogromnej różnorodności cieczy jonowych istnieją jednak duże ograniczenia przy wyborze odpowiednich związków do badań akustycznych. Pierwszym istotnym ograniczeniem jest temperatura zeszklenia i/lub temperatura krzepnięcia, która zbyt wysoka znacznie zawęży zakres temperaturowy oraz ogranicza pomiary ciśnieniowe. Jest to szczególnie istotne przy badaniu szeregów homologicznych. Ciecze jonowe są ośrodkami silnie dyssypatywnymi, co stanowi drugie ograniczenie. Propagacja fal ultradźwiękowych w dyssypatywnych cieczach jest połączona z wieloma mechanizmami [Dzida i wsp., 2017], energia akustyczna jest rozpraszana i następuje tłumienie fali. Pojawić się może, połączone z absorpcją ultradźwięków, zjawisko dyspersji prędkości ultradźwięków. Z tymi właściwościami wiąże się ściśle lepkość. Zatem kolejnym kryterium przy wyborze odpowiedniej cieczy jonowej była lepkość, która powinna być możliwie mała. W porównaniu do cieczy molekularnych ciecze jonowe zaliczane są do ośrodków o stosunkowo dużej lepkości, która mieści się w granicach od  $17 \cdot 10^{-3}$  Pa·s dla tricyjanometanianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C(CN)<sub>3</sub>] [Neves i wsp., 2013] do ponad 32 Pa·s dla chlorku 1-metylo-3-oktyloimidazoliowego [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>im]Cl [Seddon i wsp., 2002] w temperaturze 293,15 K. W ośrodkach o dużej lepkości poza falami podłużnymi, rozchodzą się fale poprzeczne. W takich ośrodkach rozważanie tylko dyspersji prędkości ultradźwięków jest niewystarczające.

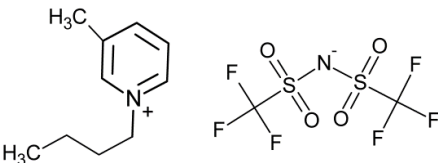
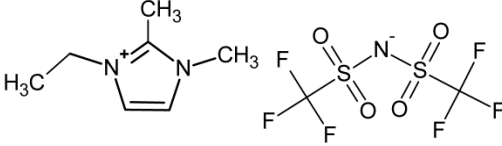
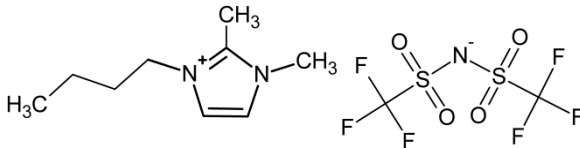
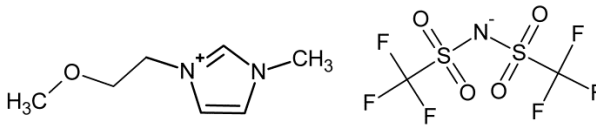
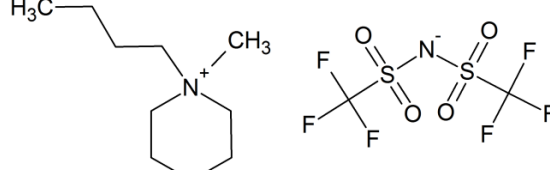
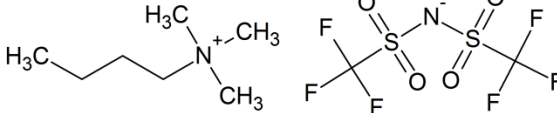
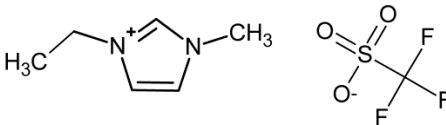
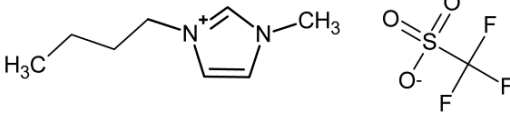
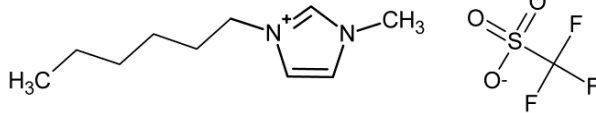
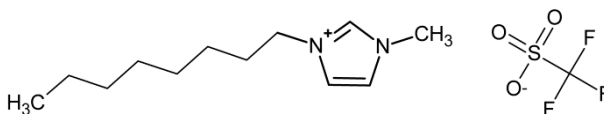
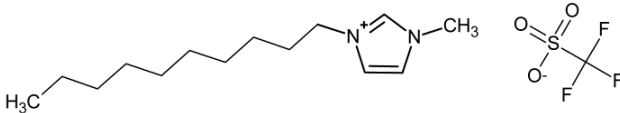
---

\*wyłuszczone i podkreślone cytowania dotyczą prac, w których opublikowane zostały wyniki badań, będące przedmiotem dysertacji; pozwolenia na wykorzystanie prac znajdują się w **Dodatku C**

**Przedmiotem badań** jest 30 aprotycznych cieczy jonowych, różniących się budową kationu i anionu oraz długością łańcucha węglowego podstawnika w kationie (**Tablica 1**), a co z tym związane wykazujących odmienne właściwości akustyczne i termodynamiczne.

**Tablica 1.** Ciecze jonowe będące przedmiotem badań

Nazwa cieczy jonowej	Struktura	Akronim
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-metylo-1-propylopirolidyniowy		[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> pyr][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-heksylo-1-metylopirolidyniowy		[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> pyr][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-metylo-1-oktylopirolidyniowy		[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> pyr][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-etylopirydyniowy		[C <sub>2</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-propylopirydyniowy		[C <sub>3</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-butylopirydyniowy		[C <sub>4</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-heksylopirydyniowy		[C <sub>6</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-oktylopirydyniowy		[C <sub>8</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]

Nazwa cieczy jonowej	Struktura	Akronim
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-3- metylopirydyniowy		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-etylo-2,3- dimetyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-2,3- dimetyloimidazoliowy		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-(2-metoksyetylo)-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-1- metylopiperydydniowy		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek butylotrimetyloamoniowy		[N <sub>4111</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]
trifluorometylosulfonian 1-etylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]
trifluorometylosulfonian 1-butylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]
trifluorometylosulfonian 1-heksylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]
trifluorometylosulfonian 1-metylo-3- oktyloimidazoliowy		[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]
trifluorometylosulfonian 1-decylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]

Nazwa cieczy jonowej	Struktura	Akronim
metylosulfonian 1-etylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C <sub>1</sub> SO <sub>3</sub> ]
etylosiarczan 1-etylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
etylosiarczan 1,3-dietyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> im][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
tiocyjanian 1-etylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][SCN]
dicyjanoamid 1-etylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][N(CN) <sub>2</sub> ]
tricyjanometanian 1-etylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C(CN) <sub>3</sub> ]
dietylofosforan 1-etylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][DEP]
octan 1-butylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][OAc]
tetrafluoroboran 1-butylo-3- metyloimidazoliowy		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][BF <sub>4</sub> ]
chlerek 1-metylo-3- oktyloimidazoliowy		[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im]Cl



**Pierwszym celem pracy jest określenie relacji: budowa cieczy jonowej, temperatura, ciśnienie - termodynamiczna prędkość ultradźwięków.**

Badania wstępne, obejmujące analizę absorpcji ultradźwiękowej klasycznej i nadmiarowej oraz dyspersji prędkości ultradźwięków, analizę zależności temperaturowej grupowej prędkości ultradźwięków i porównanie grupowej prędkości ultradźwięków z fazową prędkością ultradźwięków pozwoliły na wybór zakresu temperatury, w którym uzyskane fazowe i grupowe prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym oraz fazowe prędkości ultradźwięków przy ciśnieniach do 101 MPa są termodynamiczne.

Aby potwierdzić występujące ograniczenia oraz przedstawić systematyczne i poprawne podejście do badań prędkości ultradźwięków wybrano ciecze jonowe, będące przykładem trudności w badaniach akustycznych takie jak  $[C_8C_{1im}]Cl$  i jego mieszaniny z wodą ( $[C_8C_{1im}]Cl(1)+H_2O(2)$ ) oraz  $[C_2C_{1im}][DEP]$ .

**Drugim celem pracy jest określenie wpływu budowy cieczy jonowych na właściwości akustyczne i termodynamiczne.**

Dla zbadania wpływu budowy anionu wybrane zostały ciecze jonowe z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym:  $[C_2C_{1im}][DEP]$ ,  $[C_2C_{1im}][SCN]$ ,  $[C_2C_{1im}][N(CN)_2]$ ,  $[C_2C_{1im}][C(CN)_3]$ ,  $[C_2C_{1im}][C_1SO_3]$ ,  $[C_2C_{1im}][C_2SO_4]$ ,  $[C_2C_{1im}][TFO]$ ,  $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ . Ze względu na niski stopień czystości  $[C_2C_{1im}][OAc]$  ( $> 97\%$ ), do porównań użyto dostępnego  $[C_4C_{1im}][OAc]$  o lepszej jakości ( $> 98\%$ ). Wybrane aniony charakteryzują się różną strukturą, gęstością ładunku oraz różną zdolnością tworzenia wiązań wodorowych z kationem [Hunt i wsp., 2015].

Wpływ długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie, a zatem wpływ rosnącego udziału oddziaływań dyspersyjnych, przeanalizowany został w oparciu o szereg bis(trifluorometylosulfonylo)imidków *N*-alkilopirydyniowych  $[C_npy][NTf_2]$  ( $n = 2-4, 6, 8$ ) oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-1-metylopirolidyniowych  $[C_nC_{1pyr}][NTf_2]$  ( $n = 3, 4, 6, 8$ ). W analogicznych szeregach bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych  $[C_nC_{1im}][NTf_2]$  i bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 3-alkilo-1-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)mentoksymetylo]imidazoliowych  $[C_n-im-CH_2OMen][NTf_2]$  (w tym przypadku obserwuje się ten efekt tylko jakościowo) zaobserwowano minimum zależności prędkości ultradźwięków od długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie pod ciśnieniem atmosferycznym ( $u_{0,1}(n)$ ) [Zorębski i wsp., 2016a; Andresova i wsp., 2017]. Wybrane w tej pracy szeregi cieczy jonowych pozwoliły na bardziej szczegółową analizę tego

efektu. W celu potwierdzenia wpływu struktury i rozmiarów anionu na ten efekt zbadano również szereg homologiczny z anionem trifluorometylosulfonianowym ( $[C_nC_1im][TFO]$ ). Bez znajomości prędkości ultradźwięków dla całego dostępnego szeregu  $[C_nC_1im][TFO]$  ( $n = 2, 4, 6, 8, 10$ ) nie można było wykluczyć istnienia minimum, a dostępne literaturowe dane prędkości ultradźwięków ograniczają się do  $[C_6C_1im][TFO]$  [Garcia-Miaja i wsp., 2008]. Zbadano również wpływ długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie na gęstość, molową izobaryczną oraz izochoryczną pojemność cieplną, współczynniki izobarycznej rozszerzalności termicznej, ściśliwości izoentropowej i izotermicznej, ciśnienie wewnętrzne, napięcie powierzchniowe oraz entalpię powierzchniową i entropię powierzchniową.

Wpływ struktury kationu porównany i przeanalizowany został na przykładzie  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ,  $[C_4py][NTf_2]$ ,  $[C_4C_1py][NTf_2]$ ,  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$  oraz  $[N_{4111}][NTf_2]$ . Wybrane kationy różnią się symetrią, gęstością ładunku oraz zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych z anionem.

Do porównań użyto szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$ , dla którego opublikowane wyniki prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury i ciśnienia uwzględniają efekty relaksacyjne, a uzyskane metodą akustyczną gęstości i molowe izobaryczne pojemności cieplne w funkcji ciśnienia i temperatury [Dzida i wsp., 2013a; Skowronek i wsp., 2016] pozwoliły dzięki dalszym obliczeniom na pełną charakterystykę termodynamiczną szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$ . Dodatkowo bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy  $[C_6C_1im][NTf_2]$  jest wzorcem IUPAC dla prędkości propagacji fali ultradźwiękowej jak również dla innych właściwości takich jak gęstość, lepkość, przewodnictwo elektryczne, izobaryczna pojemność cieplna pod ciśnieniem atmosferycznym czy gęstość pod zwiększonym ciśnieniem (do 65 MPa) [Marsh i wsp., 2009].

**Trzecim celem pracy jest określenie wpływu temperatury i ciśnienia na właściwości akustyczne i termodynamiczne cieczy jonowych.**

Dzięki metodzie akustycznej można uzyskać pełną charakterystykę termodynamiczną cieczy w tym ciśnieniowe zależności gęstości, współczynników ściśliwości izotermicznej i izoentropowej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, izobarycznej i izochorycznej pojemności cieplnej oraz ciśnienia wewnętrznego. Otrzymane wyniki prędkości ultradźwięków i innych wielkości termodynamicznych przeanalizowano w oparciu o porównania z wybranymi grupami cieczy molekularnych takimi jak alkohole, diole, alkany i estry.

**Czwartym celem jest wykorzystanie metody akustycznej jako narzędzia do poszukiwania nowych zastosowań cieczy jonowych.**

Uzyskane wyniki izobarycznej pojemności cieplnej, współczynników ściśliwości izotermicznej oraz izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia i temperatury przeanalizowane zostały pod kątem zastosowań cieczy jonowych głównie jako ciekłych nośników ciepła oraz płynów hydraulicznych. Dla wybranych cieczy jonowych wykonano badania uzupełniające obejmujące lepkość, stabilność termiczną, napięcie powierzchniowe, kąty zwilżania, cytotoksyczność, obliczono liczby Prandtla, z prędkości ultradźwięków i gęstości oszacowano przewodnictwo cieplne. Do porównań wykorzystano komercyjnie dostępne płyny hydrauliczne Specol jak również dane literaturowe charakteryzujące komercyjne płyny do wymiany ciepła.

## **CZĘŚĆ TEORETYCZNA**

### **2. Charakterystyka cieczy jonowych**

#### **2.1. Właściwości cieczy jonowych**

Ciecze jonowe są to związki chemiczne zbudowane z kationu i anionu o temperaturze topnienia poniżej temperatury wrzenia wody. Jest to najbardziej ogólna definicja prezentowana w większości prac, jednak okazuje się, że jest nie do końca prawdziwa. Sam termin "ciecz jonowa" oznacza ciecz złożoną z jonów. Ograniczenie, że ciecze jonowe powinny być w ciekłym stanie skupienia w temperaturze poniżej 373,15 K, dodano na przełomie wieków [Welton, 2018]. Według Weltona [Welton, 2018], który w znacznej mierze przyczynił się do rozwoju wiedzy na temat cieczy jonowych, wprowadzanie ograniczenia 373,15 K jest zbędne i nie ma żadnego uzasadnienia, ponieważ nie ma różnicy między związkami o temperaturze topnienia wynoszącej np. 363,15 K, a tymi topiącymi się w temperaturze 383,15 K. O właściwościach cieczy jonowych decyduje budowa anionu i kationu. Kationy i aniony charakteryzują się różną symetrią i strukturą (obejmującą m.in. liczbę atomów węgla w podstawniku alkilowym, obecność struktur rozgałęzionych oraz grup funkcyjnych), gęstością ładunku oraz różną zdolnością tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy sobą [Hayes i wsp., 2015]. Dominującą rolę ze względu na budowę jonową odgrywają oddziaływania kulombowskie. Jednak uwzględnienie zarówno oddziaływań

kulombowskich jak i wiązań wodorowych, oddziaływań dyspersyjnych oraz oddziaływań typu  $\pi$  pozwala na pełną analizę właściwości tych układów. Wiązania wodorowe, które stanowią 10–16% wszystkich oddziaływań w aprotycznych cieczach jonowych, często mogą odgrywać kluczową rolę w zrozumieniu właściwości cieczy jonowych [Fumino i Ludwig, 2014; Hunt i wsp., 2015]. Aby utworzyć wiązanie wodorowe, jony muszą zawierać zarówno kation, który jest wystarczająco silnym donorem protonu, jak i anion, który jest odpowiednio silnym akceptorem protonu. Równie ważny jest wpływ oddziaływań dyspersyjnych, który wzrasta ze wzrostem długości łańcucha węglowego w kationie lub/i w anionie. Przy odpowiednio długim łańcuchu węglowym mogą wówczas tworzyć się polarne i niepolarne domeny, które zmieniają strukturę cieczy jonowej z globularnej na gąbczastą [Wang i Voth, 2005; Canongia Lopes i Pádua, 2006; Chen i wsp., 2014]. Ze względu na ogromną liczbę kombinacji różnorodnych jonów, liczba możliwych cieczy jonowych wydaje się być nieograniczona ( $10^{18}$ ). Można projektować właściwości tych związków na etapie ich syntezy dobierając kation i anion o odpowiedniej budowie. W zależności od dokonanego wyboru mogą one wykazywać szereg pożądanych cech. Mogą być stabilne termicznie w zakresie wysokich i/lub niskich temperatur. Ponadto cechuje je zazwyczaj dobre przewodnictwo elektryczne, duże pojemności cieplne oraz dobra rozpuszczalność zarówno w polarnych jak i niepolarnych związkach organicznych oraz nieorganicznych [Wasserscheid i Welton, 2008]. Cechami godnymi uwagi są również niska prężność pary oraz niepalność cieczy jonowych.

## 2.2. Zastosowania cieczy jonowych

Dzięki wymienionym powyżej właściwościom, ciecze jonowe już mają i mogą mieć jeszcze więcej zastosowań. Mogą zastąpić palne oraz nietrwałe rozpuszczalniki organiczne stosowane w procesach chemicznych [Wasserscheid i Welton, 2008]. Są używane jako ośrodki absorpcyjne przy rozdzielaniu gazów i jako płyny robocze (smary, ciekłe nośniki ciepła, płyny hydrauliczne) [Zhao, 2006; Wishart, 2009]. Dobrym przykładem jest etyliarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, który został zastosowany jako płyn hydrauliczny [Schlücker, 2008] i znany jest pod komercyjną nazwą ECOENG<sup>TM</sup> 212. Ponadto ciecze jonowe są wykorzystywane w ekstrakcji [Domańska i wsp., 2018a; Karpińska i Domańska, 2018], przy produkcji biopaliw, przy wyodrębnianiu biobutanolu [Domańska i wsp., 2018b; Domańska i wsp., 2019]. Coraz częściej ekstrahentem jest heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>], mający podobne właściwości do 1-oktanolu, ekstrahuje on z wody benzen, kwas salicylowy, anilinę [Ventura i wsp., 2017]. Ciecze jonowe

mogą być stosowane do produkcji paliwa jądrowego [Sun i wsp., 2011]. Tlenki uranu(IV) i plutonu(IV) dodane do cieczy jonowej np. azotanu(V) *N*-butylopirydyniowego z czynnikiem utleniającym tworzą kompleksy zawierające pluton(VI) i uran(VI). Są używane przy oczyszczaniu i odzyskiwaniu materiałów w przemyśle jądrowym. Ciecze jonowe posiadają duży zakres stabilności elektrochemicznej, są stabilne termicznie i chemicznie oraz są trwałe. To czyni je potencjalnie dobrymi rozpuszczalnikami i elektrolitami, a w zastosowaniach elektrochemicznych dodatkowo zaletą jest ich dobre przewodnictwo. Przekłada się to między innymi na zastosowanie cieczy jonowych w bateriach litowych [Lee i wsp., 2016; MacFarlane i wsp., 2014]. Stosowane są również w kąpielach do elektrolitycznego nanoszenia metali i ich stopów. Ciecze jonowe są dobrymi środkami smarującymi, bakterio- i grzybobójczymi, utrwalającymi i balsamującymi tkanki, środkami antyelektrostatycznymi, surfaktantami, składnikami atramentu, mają zdolność do rozpuszczania celulozy, są selektywnymi adsorbentami związków siarki z benzyny i olejów [Zhang i Zhang, 2002; Domańska i Wlazło, 2014; Welton, 2018; Pernak i wsp., 2012]. Ciecze jonowe są jednak przede wszystkim wykorzystywane w syntezie organicznej, m.in. w reakcjach Friedla-Craftsa, Dielsa-Aldera, dimeryzacji, oligomeryzacji, polimeryzacji olefin, depolimeryzacji, cyklopropanacji, halogenowania, nitrowania, oksydacji, epoksydacji, izomeryzacji, katalitycznego uwodornienia, redukcji wodorkami metali, estryfikacji, Hecka, Suzukiego-Miyaury [Zhao i Malhotra, 2002; Miao i Chan, 2006; Seddon, 2003; Qureshi i wsp., 2014; Amarasekara, 2016; Zhao i Malhotra, 2002; Pârvulescu i Hardacre, 2007; Hallett i Welton, 2011]. Zastosowanie cieczy jonowych zapewnia wysokie wydajności reakcji oraz zwiększa chemo-, regio-, stereo- i enancjoselektywność. Poza selektywnym wydzielaniem produktów reakcji, łatwiejsze jest również oddzielenie od katalizatora. Ciecze jonowe stosowane są także w procesach biokatalitycznych, gdzie mogą występować jako czysty rozpuszczalnik, mieszanina rozpuszczalników bądź jako osobna faza i co najważniejsze w ogóle lub w bardzo małym stopniu dezaktywują stosowane enzymy lub komórki [Zhao i Malhotra, 2002; van Rantwijk i Sheldon, 2007; Itoh, 2017; Okuniewska i wsp., 2017].

Należy również wspomnieć o pierwszym zakończonym sukcesem przemysłowym zastosowaniu cieczy jonowych. Doprowadziło to do zmiany nastawienia wielu sceptyków twierdzących, że *"ciecze jonowe nigdy nie będą używane w przemyśle"* [Welton, 2018]. Proces BASIL (ang. *Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids*) wprowadzony przez BASF rozwiązał kilka problemów związanych z tworzeniem się kwasu chlorowodorowego podczas niektórych reakcji chemicznych [Volland i wsp., 2003]. W syntezie alkoksyfenofofosfanów BASF zastąpił trietyloaminę metyloimidazolem. Doprowadziło to do

produktu ubocznego, chlorku 1-metyloimidazoliowego, o temperaturze topnienia 348,15 K, który jest ciekły w temperaturze prowadzenia reakcji i rozdziela się jako druga faza ciepla. To ulepszenie pozwoliło na zaprojektowanie reaktora strumieniowego dla nowego całkowicie płynnego procesu BASIL™, który zwiększył jego wydajność.

### 3. Właściwości akustyczne fazy ciekłej

#### 3.1. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej

Prędkość fali akustycznej to prędkość rozchodzenia się zaburzenia sprężystego (fali sprężystej o częstotliwości od  $16 \cdot 10^3$  Hz do  $10^9$  Hz) o małej amplitudzie w ośrodkach sprężystych [Ernst, 1991; Śliwiński, 2001]. Jeśli ośrodkiem jest ciecz o niewielkiej lepkości, to rozchodzą się w nim fale podłużne, wymuszając drgania oscylacyjne cząsteczek, przemieszczające się zgodnie z kierunkiem propagacji fali. Skutkuje to zwiększeniem temperatury w fazie kompresji (zwiększa się ciśnienie i gęstość), a obniżeniem temperatury w fazie dekompresji (zmniejsza się ciśnienie i gęstość). W przypadku częstotliwości ultradźwiękowych odstępy czasowe pomiędzy fazami kompresji i dekompresji są bardzo małe, np. dla częstotliwości  $10^6$  Hz, która jest najczęściej stosowana, odstępy wynoszą  $0,5 \cdot 10^{-6}$  s. W tak krótkim czasie przepływ ciepła z miejsc zagęszczonych do rozrzedzonych jest praktycznie niemożliwy, zatem proces ten można uznać za adiabatyczny [Ernst, 1991].

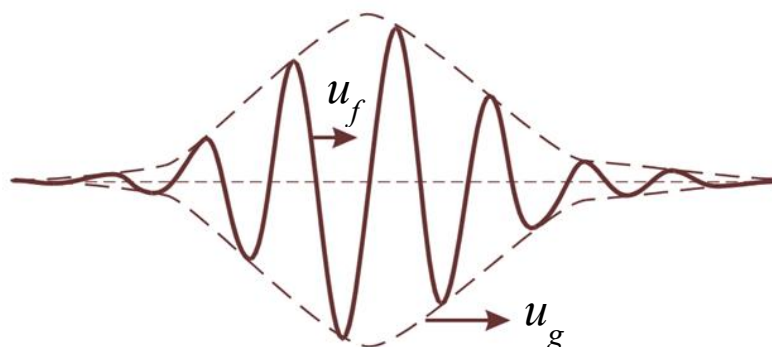
#### 3.2. Fazowa i grupowa prędkość propagacji fali ultradźwiękowej

Badając prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w określonym ośrodku można dokonywać pomiaru prędkości fazowej,  $u_f$ , bądź prędkości grupowej,  $u_g$ . Prędkość fazowa to prędkość rozchodzenia się fazy fali. Według zasady superpozycji, każda fala może być traktowana jako suma określonego zbioru fal harmoniczných, mówi się wówczas o paczce (grupie) fal. Zatem prędkością grupową, jest prędkość, z jaką rozchodzi się paczka fal (Rysunek 1). Pomiędzy prędkością grupową i fazową zachodzi zależność:

$$u_g = u_f - \lambda(du_f/d\lambda), \quad (1)$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali.





**Rysunek 1.** Fazowa prędkość ultradźwięków,  $u_f$  i grupowa prędkość ultradźwięków,  $u_g$   
[skopiowane z: [http://www-eaps.mit.edu/~rap/courses/12333\\_notes/dispersion.pdf](http://www-eaps.mit.edu/~rap/courses/12333_notes/dispersion.pdf)]

Jeśli występuje dyspersja prędkości ultradźwięków, to w takich ośrodkach fazowa prędkość propagacji fali ultradźwiękowej zależy od częstotliwości i wówczas prędkość grupowa czyli prędkość propagacji paczki fal jest różna od prędkości przemieszczania się poszczególnych jej składowych czyli fazowych prędkości ultradźwięków. Zatem w tym przypadku, w oparciu o znajomość zależności fazowej prędkości ultradźwięków od długości fali bądź częstotliwości, możliwe jest wyznaczenie grupowej prędkości ultradźwięków (równanie 1). W ośrodkach niedyspersyjnych, grupowa prędkość ultradźwięków jest równa fazowej prędkości ultradźwięków.

### 3.3. Absorpcja ultradźwiękowa

Przejście fali przez ośrodek rzeczywisty wiąże się ze stopniowym zmniejszaniem się jej natężenia. Następuje tłumienie fali. Założenie, że tłumienie jest tylko efektem lepkości ścinania oraz przepływu energii cieplnej z obszarów zagęszczonych do rozrzedzonych (przy pominięciu promieniowania cieplnego) prowadzi do równania Stokesa-Kirchhoffa, opisującego absorpcję klasyczną:

$$\alpha_{\text{klas}} = \frac{2\pi^2}{\rho u^3} \left( \frac{4}{3} \eta + \frac{(C_p \cdot C_v^{-1} - 1)}{C_p \cdot C_v^{-1}} \frac{\lambda}{C_v} \right) f^2, \quad (2)$$

gdzie:  $\lambda$  – przewodnictwo cieplne,  $\eta$  – lepkość ścinania,  $f$  – częstotliwość.

W związku z bardzo małym przewodnictwem cieplnym większości cieczy oraz niewielkim gradientem temperatury pomiędzy obszarami największego zagęszczenia i rozrzedzenia ośrodka ( $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  K), gęstość strumienia energii jest niewielka. W przypadku cieczy jonowych udział związany z przewodnictwem cieplnym stanowi

przykładowo dla  $[C_nC_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  maksymalnie  $7 \cdot 10^{-2}\%$  [Zorębski i wsp., 2017a]. Umożliwia to sprowadzenie absorpcji klasycznej do absorpcji stokesowskiej, zależnej tylko od lepkości ścinania:

$$\alpha_{\text{klas}} \approx \alpha_{\text{St}} = \frac{8\pi^2\eta}{3\rho u^3} f^2. \quad (3)$$

Współczynnik absorpcji zdefiniowany za pomocą teorii klasycznej nie jest jednak równy wartościom współczynnika absorpcji,  $\alpha$ , wyznaczanym doświadczalnie. Różnica związana jest z lepkością objętościową,  $\eta'$ , charakteryzującą tarcie wewnętrzne w procesie zmiany objętości, pominiętą w teorii Stokesa. Zatem, tak zwane tłumienie nadmiarowe,  $\alpha^E$ , związane jest z lepkością objętościową:

$$\alpha^E = \alpha - \alpha_{\text{klas}} = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho u^3} \eta'. \quad (4)$$

W przypadku uwzględnienia lepkości objętościowej, własności reologiczne ośrodka opisuje lepkość efektywna,  $\eta_{\text{ef}} = \frac{4}{3}\eta + \eta'$ .

To czy w danym układzie występuje tłumienie nadmiarowe może być stwierdzone na podstawie badań absorpcji fali ultradźwiękowej (pomiaru współczynnika tłumienia) [Ernst, 1991; Zorębski i wsp., 2006].

### 3.4. Dyspersja prędkości ultradźwięków

Innym odstępstwem od teorii klasycznej jest zależność  $\alpha f^{-2}$  od częstotliwości, czego klasyczne podejście nie przewiduje. Wiąże się z tym zależność fazowej prędkości ultradźwięków od częstotliwości, czyli tzw. krzywa dyspersyjna, którą można uzyskać na podstawie pomiarów prędkości przy różnych częstotliwościach bądź obliczyć na podstawie zmierzonej absorpcji i wyznaczonych parametrów przyjętego modelu relaksacji ultradźwiękowej. Dla modelu z jednym czasem relaksacji, który dobrze opisuje np. zachowanie  $[C_nC_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  ( $n = 3, 4$ ) [Zorębski i wsp., 2017a], krzywą dyspersyjną można obliczyć na przykład korzystając ze wzoru:

$$u^2 \cdot u_0^{-2} = 1 + \varepsilon_r \cdot \omega^2 \cdot \tau_{\text{rel}}^2 / (1 + \omega^2 \cdot \tau_{\text{rel}}^2 \cdot (1 - \varepsilon_r)), \quad (5)$$

gdzie  $u_0 = \lim_{f \rightarrow 0} u$ ,  $\omega$  to częstość kołowa ściśle powiązana z częstotliwością równaniem

$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ ,  $\tau_{\text{rel}}$  to czas relaksacji obliczany ze wzoru  $\tau_{\text{rel}} = (2 \cdot \pi \cdot f_{\text{rel}})^{-1}$ , w którym  $f_{\text{rel}}$



oznacza częstotliwość charakterystyczną dla danego procesu relaksacyjnego,  $\varepsilon_r$  to siła relaksacji obliczana ze wzoru  $\varepsilon_r = A \cdot u_0 \cdot f_{\text{rel}} / \pi$ , w którym  $A$  to amplituda relaksacji.

Zorębski i wsp. [Zorębski i wsp., 2016a] pokazali dla cieczy jonowych, że częstotliwość, przy której różnica między prędkościami ultradźwięków w funkcji częstotliwości ( $u(f)$ ), a prędkością ultradźwięków,  $u_0$  przekracza  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (niepewność pomiaru prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi  $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ; poszerzona niepewność pomiarowa ( $k = 2$ , przedział ufności 0,95) wynosi  $\pm 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) wskazuje początek dyspersji.

### 3.5. Termodynamiczna prędkość propagacji fali ultradźwiękowej

Prędkość ultradźwięków może być traktowana jako wielkość termodynamiczna przy małych częstotliwościach ( $u_0 = \lim_{f \rightarrow 0} u$ ), gdzie prędkość ultradźwięków nie zależy od częstotliwości oraz przy małej absorpcji tj. gdy procesy rozpraszania mogą być zanedbywane (składowa związana z odkształceniami postaciowymi jest zanedbywalnie mała,  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$ ). Tylko wtedy bowiem można w pełni i prawidłowo wykorzystać zależność Laplace’a-Newtona. Takie podejście jest szczególnie ważne wtedy, gdy pomiary są prowadzone w stosunkowo niskich temperaturach i w obszarze wysokich ciśnień, ponieważ zarówno niska temperatura, jak i wysokie ciśnienie przesuwają obszary relaksacyjne w kierunku niższych częstotliwości.

## 4. Badania właściwości akustycznych cieczy jonowych – stan wiedzy

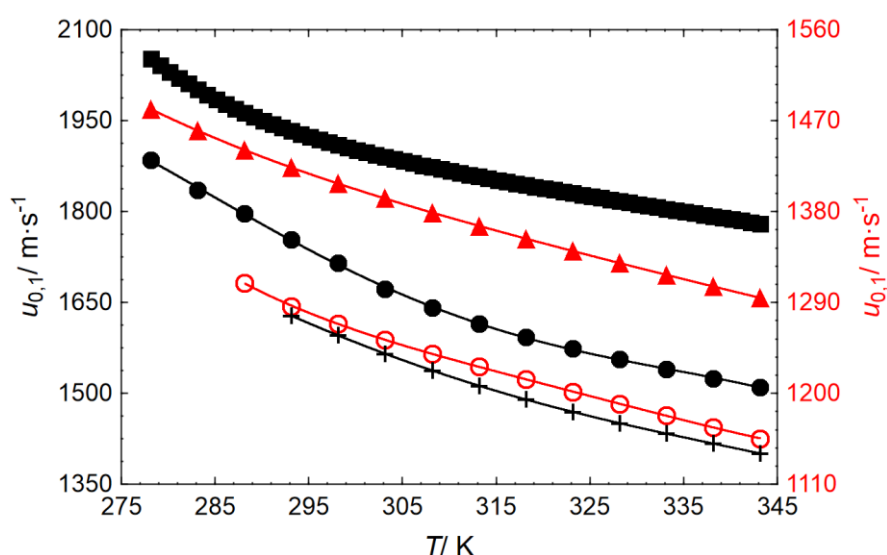
Badania akustyczne obejmują pomiary prędkości propagacji fali ultradźwiękowej oraz absorpcji ultradźwiękowej. Dla cieczy jonowych badania akustyczne są prowadzone stosunkowo od niedawna, gdyż pierwsza praca opublikowana została dopiero w 2004 roku [Arce i wsp., 2004]. W 2005 roku ukazały się trzy prace, z czego dwie z nich dotyczyły wysokociśnieniowych badań prędkości ultradźwięków [Gomes de Azevedo i wsp., 2005a, 2005b]. Systematyczne badania prędkości ultradźwięków rozpoczęły się w 2006 roku. Pierwsze wyniki absorpcji zostały opublikowane dopiero w roku 2008 [Makino i wsp., 2008].

### 4.1. Prędkość ultradźwięków w cieczach jonowych

#### 4.1.1. Badania prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w cieczach jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym

Arce i wsp. [Arce i wsp., 2004] opublikowali pierwszą pracę zawierającą doświadczalną prędkość ultradźwięków, była to prędkość ultradźwięków w  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ , w temperaturze 298,15 K. Od tego czasu ukazało się około 300 publikacji zawierających wyniki prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury [Kazakov i wsp., 2018] z czego większość otrzymano przy użyciu komercyjnego przyrządu firmy Anton Paar (DSA) opartego na pomiarze czasu przejścia. Najszerszy zakres temperatury od 293 do 393 K obejmują wyniki opublikowane przez Makino i wsp. [Makino i wsp., 2008] dla  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  ( $n = 4, 6$ ). Najczęściej badano prędkość ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym w cieczach jonowych z kationem imidazoliowym i anionami  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  oraz  $[\text{NTf}_2]^-$  [Kazakov i wsp., 2018]. Analizę danych literaturowych prędkości rozchodzenia się ultradźwięków w cieczach jonowych można znaleźć w pracy przeglądowej Dzida i wsp. [Dzida i wsp., 2017].

Zależność termodynamicznej prędkości ultradźwięków od temperatury w cieczach jonowych, podobnie jak w cieczach molekularnych jest liniowa, bądź opisywana jest wielomianem drugiego stopnia. Jeśli dyspersja prędkości ultradźwięków jest duża, można zauważyć znaczne odchylenia od liniowości zależności prędkości ultradźwięków od temperatury  $u_{0,1}(T)$  (Rysunek 2), co w literaturze było błędnie interpretowane jako „efekt nieliniowy prędkości propagacji fali ultradźwiękowej” [Wu i wsp., 2014].



**Rysunek 2.** Temperaturowa zależność prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w wybranych cieczach jonowych: ■, mleczan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy  $[\text{N}(\text{2}(\text{OH})\text{C}_2)_{11}][\text{Lact}]$  [Aparicio i wsp., 2011]; ▲,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  [Pereiro i wsp., 2007]; ●,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  [Singh i Kumar, 2009]; ○,  $[\text{C}_2\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$  [Andresova i wsp., 2017]; +, chlorek tributyllooktylofosfoniowy  $[\text{P}_{4448}]\text{Cl}$  [Deive i wsp., 2013]

#### 4.1.2. Wysokociśnieniowe badania prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych

Pierwsze badania prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia przeprowadzone zostały w 2005 roku. Były to ciecze jonowe z kationem  $[C_4C_1im]^+$  i anionami:  $[NTf_2]^-$ ,  $[PF_6]^-$ , a pomiary wykonane zostały w temperaturach od 283 do 323 K przy ciśnieniach do 151 MPa oraz z anionem  $[BF_4]^-$ , gdzie pomiary przeprowadzone zostały w tym samym zakresie temperatury przy ciśnieniach do 160 MPa [Gomes de Azevedo i wsp., 2005a, 2005b]. W 2006 roku Esperança i wsp. [Esperança i wsp., 2006] zbadali prędkości ultradźwięków w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-3-propyloimidazoliowym  $[C_3C_1im][NTf_2]$  w zakresie temperatury od 298 do 338 K i ciśnienia od 0,5 do 200 MPa oraz w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-3-pentyloimidazoliowym  $[C_5C_1im][NTf_2]$  w zakresie temperatury od 288 do 338 K i ciśnienia od 0,5 do 150 MPa. Następne rezultaty badań wysokociśnieniowych opublikowane zostały dopiero siedem lat później przez Dzidę i wsp. [Dzida i wsp., 2013a] i były to wyniki uzyskane dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ( $[C_2C_1im][NTf_2]$ ) w zakresie temperatury od 288 do 318 K przy ciśnieniach do 101 MPa. W 2016 roku Skowronek i wsp. [Skowronek i wsp., 2016] opublikowali prędkości ultradźwięków dla szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$  ( $n = 3 - 6$ ) przy ciśnieniach do 101 MPa w zakresie temperatury od 293 do 318 K ( $n = 3, 5$ ), od 293 do 323 K ( $n = 4$ ) i od 303 do 323 K ( $n = 6$ ). Jako pierwsi uwzględnili przy doborze warunków eksperymentu obszary relaksacyjne. W 2018 roku Yebra i wsp. [Yebra i wsp., 2018] opublikowali dane prędkości ultradźwięków w 4 cieczach jonowych na bazie kationu  $[C_4C_1im]^+$  z różnymi anionami (heksafluoroantymonianowym  $[SbF_6]^-$ ,  $[TFO]^-$ , metylosiarczanowym  $[C_1SO_4]^-$ ,  $[N(CN)_2]^-$ ) i w 4 cieczach na bazie anionu  $[NTf_2]^-$  zmieniając kation od cyklicznych ( $[C_4C_1pyr]^+$ ,  $[C_4C_1pip]^+$ ,  $[C_4py]^+$ ) po acykliczny kation trietylosulfoniowy ( $[S_{222}]^+$ ) w temperaturach od 283,15 do 343,15 K, przy ciśnieniach do 95 MPa. W drugiej połowie 2018 roku Sarabando i wsp. [Sarabando i wsp., 2018] opublikowali dane prędkości ultradźwięków w propionianie 2-hydroksyetyloamoniowym ( $[N(2(OH)C_2)_{000}][OPr]$ ) od 303,15 do 353,15 K przy ciśnieniach do 20 MPa.

Podsumowując, w literaturze, nie wliczając wyników eksperymentalnych przedstawionych w niniejszej pracy, można znaleźć 7 prac zawierających wysokociśnieniowe eksperymentalne dane prędkości ultradźwięków, które obejmują sumarycznie 16 różnych cieczy jonowych (Tablica 2).

**Tablica 2.** Zestawienie danych literaturowych wysokociśnieniowych badań prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych

Ciecz jonowa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / MPa	Metoda	Lit.
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	288–318	15–101	otwarta pętla elektroakustyczna (2 MHz)	1
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	298–338	0,5–200	czas przejścia (4 MHz)	2
	293–318	0,1–101	otwarta pętla elektroakustyczna (2 MHz)	3
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	283–323	0,1–151	czas przejścia (0,5 MHz)	4
	293–323	0,1–101	otwarta pętla elektroakustyczna (2 MHz)	3
[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	288–338	0,5–150	czas przejścia (4 MHz)	2
	298–318	0,1–101	otwarta pętla elektroakustyczna (2 MHz)	3
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	303–323	0,1–101	otwarta pętla elektroakustyczna (2 MHz)	3
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	283–323	0,1–151	czas przejścia (0,5 MHz)	5
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][BF <sub>4</sub> ]	283–323	0,1–160	czas przejścia (0,5 MHz)	5
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ] [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr][NTf <sub>2</sub> ] [C <sub>4</sub> py][NTf <sub>2</sub> ] [S <sub>222</sub> ][NTf <sub>2</sub> ] [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][SbF <sub>6</sub> ] [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFO] [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][N(CN) <sub>2</sub> ]	283,15–343,15	0,1–95	czas przejścia (1,5 MHz)	6
[N(2(OH)C <sub>2</sub> ) <sub>000</sub> ][OPr]	303,15–353,15	0,1–20	czas przejścia (5 MHz)	7

<sup>1</sup> Dzida i wsp., 2013a; <sup>2</sup> Esperança i wsp., 2006; <sup>3</sup> Skowronek i wsp., 2016; <sup>4</sup> Gomes de Azevedo i wsp., 2005a; <sup>5</sup> Gomes de Azevedo i wsp., 2005b; <sup>6</sup> Yebra i wsp., 2018; <sup>7</sup> Sarabando i wsp., 2018

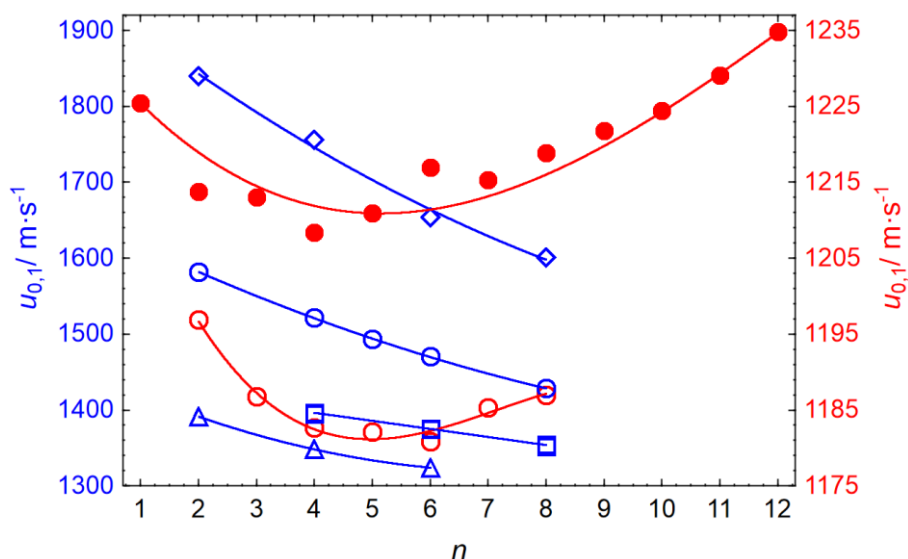
Ponadto, prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji ciśnienia została obliczona z ciśnieniowej zależności gęstości [Safarov i wsp., 2013; Safarov i wsp., 2014; Maghari i ZiaMajidi, 2013; Maghari i wsp., 2014; Hamidova i wsp., 2015; Safarov i wsp., 2018], jednak w wielu przypadkach zgodność z eksperymentem jest tylko jakościowa.

#### 4.1.3. Badania wpływu budowy cieczy jonowych na prędkość ultradźwięków

Prace przeglądowe Wu i wsp. [Wu i wsp., 2014] oraz Dzidy i wsp. [Dzida i wsp., 2017] pokazują, że nie ma jednoznacznej relacji między strukturą cieczy jonowej, a prędkością propagacji fali ultradźwiękowej. Wpływ struktury anionu jest dość przewidywalny natomiast wpływ struktury kationu jest dużo bardziej subtelny i skomplikowany [Seoane i wsp., 2012; Zorębski i wsp., 2013; Dzida i wsp., 2017].

Ciecze jonowe zawierające anion  $[\text{NTf}_2]^-$  należą do jednych z najlepiej zbadanych cieczy jonowych i tak jest również w przypadku danych dla prędkości ultradźwięków. Na tak duże zainteresowanie tą grupą cieczy jonowych ma wpływ ich stabilność termiczna i chemiczna, nie są higroskopijne, a w obecności wody nie ulegają hydrolizie co jest problemem dla wielu innych grup cieczy jonowych [Wang i wsp., 2017]. Dla szeregu homologicznego  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , zaobserwowano minimum zależności prędkości ultradźwięków od liczby atomów węgla w podstawniku w pierścieniu imidazoliowym  $u_{0,1}(n)$  (Rysunek 3) [Zorębski i wsp., 2016a], które ze wzrostem ciśnienia przesuwa się w kierunku krótszego łańcucha węglowego podstawnika przy pierścieniu imidazoliowym [Skowronek i wsp., 2016]. Pod ciśnieniem atmosferycznym, taki efekt występuje również dla szeregu  $[\text{C}_n\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 3) [Andresova i wsp., 2017]. Jednak z powodu dużych rozmiarów zarówno kationu jak i anionu oraz dużej lepkości [Pernak i wsp., 2007], istnieje podejrzenie, że dla tych związków w pewnym zakresie temperatury występuje dyspersja prędkości ultradźwięków, na co wskazują już odchylenia od liniowości zależności  $u_{0,1}(T)$  (Rysunek 2).

Prędkości ultradźwięków w szeregach innych typowych cieczy jonowych dostępnych komercyjnie z mniejszymi anionami maleją z wydłużaniem łańcucha węglowego podstawnika w kationie (Rysunek 3).



**Rysunek 3.** Zależność prędkości ultradźwięków od długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie dla wybranych szeregów cieczy jonowych w temperaturze 318,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym:  $\circ$ ,  $[C_nC_1im][NTf_2]$  ( $n = 2, 8$  [Zorębski i wsp., 2013];  $n = 3-6$  [Zorębski i wsp., 2016a],  $n = 7$  [Zorębski i wsp., 2017c]);  $\bullet$ ,  $[C_n-im-CH_2OMen][NTf_2]$  [Andresova i wsp., 2017];  $\triangle$ ,  $[C_nC_1im][TFO]$  [Seoane i wsp., 2012; Garcia-Miaja i wsp., 2008];  $\square$ ,  $[C_nC_1im][PF_6]$  [Pereiro i wsp., 2007];  $\circ$ ,  $[C_nC_1im][BF_4]$  [Vercher i wsp., 2015; Zarei i Keley, 2017; Garcia-Miaja i wsp., 2008, 2009; Pal i wsp., 2013; Ijardar i Malek, 2014];  $\diamond$ ,  $[C_nC_1im][SCN]$  (w temperaturze 303,15 K) [Singh i wsp., 2014; Shekaari i wsp., 2016]

W odróżnieniu od skomplikowanego związku pomiędzy prędkością ultradźwięków, a długością łańcucha węglowego podstawnika w kationie czy strukturą samego kationu cieczy jonowej, wpływ budowy anionu jest bardziej jednoznaczny. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej jest mała w bis(trifluorometylosulfonylo)imidkach, czyli w cieczach jonowych z dużym anionem, natomiast w cieczach jonowych z mniejszymi anionami takimi jak  $[SCN]^-$  czy  $[BF_4]^-$  prędkość ultradźwięków osiąga znacznie wyższe wartości (Rysunek 3). Wydaje się, że struktura anionu ma znacznie większy wpływ na prędkość ultradźwięków w cieczach jonowych. Można zauważyć, że czym bardziej rozbudowana struktura anionu więc tym mniejsze oddziaływanie kation-anion (wzrasta odległość między kationem i anionem) tym prędkość ultradźwięków w danej cieczy jonowej jest mniejsza [Dzida i wsp., 2017].

#### 4.2. Absorpcja ultradźwiękowa w cieczach jonowych

Badania absorpcji ultradźwiękowej w cieczach jonowych są nieliczne. Badania absorpcji dla cieczy jonowych były wykonywane tylko pod ciśnieniem atmosferycznym

w funkcji temperatury i częstotliwości bądź dla pojedynczych wybranych temperatur i częstotliwości (Tablica 3). Z przeanalizowanych danych literaturowych wynika, że badania absorpcji zostały wykonane dla 19 cieczy jonowych (Tablica 3) w tym jako pierwsze dla szeregu  $[C_nC_1im][PF_6]$  [Makino i wsp., 2008]. Ponadto, badania przeprowadzono dla imidazoliowych i pirolidyniowych cieczy jonowych z anionem  $[NTf_2]^-$  [Zorębski i wsp., 2013, 2016a, 2017a],  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorębski i Zorębski, 2019] oraz dla salicylanu 3-butoksymetylo-1*H*-imidazoliowego  $[H-im-C_1OC_4][Sal]$  [Zorębski i wsp., 2017b], zarówno w funkcji temperatury jak i częstotliwości. Dla pozostałych sześciu cieczy (Tablica 3) pomiary przeprowadzono w jednej lub w dwóch temperaturach. Uzyskane wyniki wskazują, iż badane dotychczas ciecze jonowe są układami dyssypatywnymi, w szczególności  $[C_2C_1im][DEP]$ ,  $[H-im-C_1OC_4][Sal]$ , ciecze jonowe z anionem  $[PF_6]^-$  oraz tetraizotiocyanianokobaltany(II) 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe  $[C_nC_1im]_2[Co(NCS)_4]$  ( $n = 2, 4$ ).

**Tablica 3.** Zestawienie danych literaturowych badań absorpcji cieczy jonowych

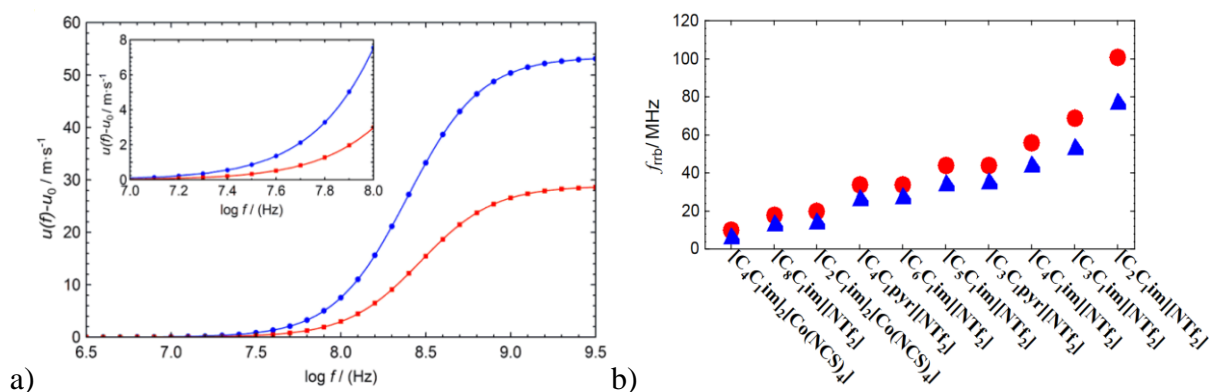
Ciecz jonowa	$T/ K$	$f/ MHz$	Lit.
$[C_nC_1im][NTf_2]$ ( $n = 2, 8$ )	293,15; 298,15	10–300	1
$[C_nC_1im][NTf_2]$ ( $n = 3–6$ )	283,15–323,15	10–300	2
$[C_nC_1pyr][NTf_2]$ ( $n = 3, 4$ )	293,15–323,15	10–300	3
$[C_nC_1im][PF_6]$ ( $n = 4, 6, 8$ )	293,15–323,15	11,3; 34,9; 57,7	4
$[C_2C_1im][C_1SO_3]$	301	52,1	5
$[C_2C_1im][N(CN)_2]$	301	47,6	5
$[C_2C_1im][C(CN)_3]$	301	52,6	5
$[C_nC_1im]_2[Co(NCS)_4]$ ( $n = 2, 4$ )	293,15; 298,15	10–300	6
$[N_{2000}][NO_3]$	313,15	0,2–15	7
$[H-im-C_1OC_4][Sal]$	293,15–313,15	0,6–900	8
$[C_2C_1im][DEP]$	293,15–323,15	10–300	9

<sup>1</sup> Zorębski i wsp., 2013; <sup>2</sup> Zorębski i wsp., 2016a; <sup>3</sup> Zorębski i wsp., 2017a; <sup>4</sup> Makino i wsp., 2008; <sup>5</sup> Kozlov i wsp., 2014; <sup>6</sup> Hensel-Bielówka i wsp., 2015; <sup>7</sup> Mirzaev i Kaatze, 2002; <sup>8</sup> Zorębski i wsp., 2017b; <sup>9</sup> Zorębski i Zorębski, 2019



### 4.3. Dyspersja prędkości ultradźwięków w cieczach jonowych

Badania dyspersji prędkości ultradźwięków dla cieczy jonowych były jak dotąd wykonywane tylko pod ciśnieniem atmosferycznym [Zorębski i wsp., 2016a, 2017a; Fukuda i wsp., 2008]. Przykładową zależność  $u(f)-u_0$  ( $u_0 = \lim_{f \rightarrow 0} u$ ) w funkcji częstotliwości dla  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  i  $[C_4C_1im][NTf_2]$  przedstawiono na Rysunku 4a. Najniższa częstotliwość, przy której występuje dyspersja ultradźwięków ( $f_{trb}$ ) w oparciu o dane literaturowe [Zorębski i wsp., 2016a, 2017a] przedstawiono na Rysunku 4b.  $f_{trb}$  wynosi od 7 MHz dla  $[C_4C_1im]_2[Co(NCS)_4]$  do 78 MHz dla  $[C_2C_1im][NTf_2]$  w temperaturze 293,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym. Przy wzroście temperatury do 298,15 K  $f_{trb}$  rośnie odpowiednio do 10 MHz dla  $[C_4C_1im]_2[Co(NCS)_4]$  oraz do 101 MHz dla  $[C_2C_1im][NTf_2]$ .



**Rysunek 4.** a) Zależność  $u(f)-u_0$  w funkcji  $\log f$  dla ●,  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  i ■,  $[C_4C_1im][NTf_2]$  w 298,15 K (Reprinted with permission from [Zorębski i wsp., 2017a]. Copyright (2017) American Chemical Society – Dodatek C); b) najniższa częstotliwość, przy której występuje dyspersja prędkości ultradźwięków ( $f_{trb}$ ) w temperaturze ▲, 293,15 K oraz ●, 298,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym [Zorębski i wsp., 2016a, 2017a]

## 5. Wysokociśnieniowe badania właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych – stan wiedzy

Dla cieczy jonowych wysokociśnieniowo zbadane zostały obok prędkości propagacji fali ultradźwiękowej: gęstość, lepkość, przewodnictwo właściwe, czy rzadziej przewodnictwo cieplne oraz izobaryczna pojemność cieplna. W dalszej części rozdziału szczegółowo zostanie opisany stan wiedzy o pierwszych trzech wielkościach z naciskiem na cieczy jonowe stanowiące przedmiot badań (Tablica 1). Jeżeli chodzi o dwie ostatnie wielkości to



dostępnych danych jest bardzo mało. Przewodnictwo cieplne dla szeregów  $[C_n\text{py}][\text{BF}_4]$  ( $n = 4, 6, 8$ ),  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  ( $n = 4, 6, 8$ ) oraz  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  ( $n = 4, 6, 8$ ) w funkcji temperatury (294 – 335 K) i ciśnienia od 0,1 do 20 MPa opublikowali Tomida i wsp. [Tomida i wsp., 2006a, 2007, 2012, 2013]. Izobaryczną pojemność cieplną w zakresie temperatury 283,15 – 323,15 K i ciśnienia 0,1 – 60 MPa dla szeregu  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) opublikowali Sanmamed i wsp. [Sanmamed i wsp., 2010a].

## 5.1. Wysokociśnieniowe badania gęstości

Najczęściej do pomiaru gęstości w funkcji temperatury i ciśnienia wykorzystuje się wysokociśnieniowy densytometr oscylacyjny. Najwięcej wyników gęstości można znaleźć dla cieczy jonowych z kationem na bazie imidazolu:  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) [Rebelo i wsp., 2004; Gomes de Azevedo i wsp., 2005b; Gardas i wsp., 2007a; Jacquemin i wsp., 2007; Tekin i wsp., 2007; Machida i wsp., 2008; Taguchi i wsp., 2009; Sanmamed i wsp., 2010b; Matkowska i Hofman, 2012; Klomfar i wsp., 2011, 2012a; Safarov i wsp., 2018],  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) [Gardas i wsp., 2007a; Jacquemin i wsp., 2007; Taguchi i wsp., 2009; Sanmamed i wsp., 2010b; Klomfar i wsp., 2014],  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $n = 2-8$ ) [Gomes de Azevedo i wsp., 2005a; Gardas i wsp., 2007b; Jacquemin i wsp., 2007; Nieto de Castro i wsp., 2010a; Safarov i wsp., 2013; Hamidova i wsp., 2015; Hiraga i wsp., 2015] w zakresie ciśnienia od 0,1 do 200 MPa [Machida i wsp., 2008; Taguchi i wsp., 2009; Hiraga i wsp., 2015].

Gęstość w funkcji ciśnienia i temperatury dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ , będącego przedmiotem niniejszej pracy zmierzono również w wielu ośrodkach badawczych [Jacquemin i wsp., 2007; Tome i wsp., 2008; Hofman i wsp., 2008; Nieto de Castro i wsp., 2010a; Matkowska i wsp., 2010; Matkowska i Hofman, 2012; Regueira i wsp., 2012; Schmidt i wsp., 2012] w zakresie ciśnienia od 0,1 do 140 MPa [Schmidt i wsp., 2012] i temperatury od 278,15 K [Regueira i wsp., 2012] do 433,15 K [Nieto de Castro i wsp., 2010a] (Tablica 4). Wysokociśnieniowe dane gęstości można znaleźć także dla  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ,  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  ( $n = 2, 4, 6$ ),  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  oraz dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  (Tablica 4). Wysokociśnieniowych badań gęstości nie wykonano natomiast dla pozostałych cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań niniejszej pracy (Tablica 1). Gęstość w funkcji ciśnienia i temperatury opisuje równanie Taita:

$$\rho(T, p) = \rho_{0,1}(T, p_0) / [1 - C \ln((p + B(T)) / (p_0 + B(T)))], \quad (6)$$

gdzie  $\rho_{0,1}$  to gęstość w temperaturze  $T$  pod ciśnieniem atmosferycznym  $p_0 = 0,1$  MPa,  $C$  to współczynnik niezależny od temperatury,  $B(T)$  to współczynnik zależny od temperatury:

$$B(T) = A_1 + A_2(T/100) + A_3(T/100)^2, \quad (7)$$

gdzie  $A_1$ ,  $A_2$  i  $A_3$  są współczynnikami dopasowania.

Na podstawie gęstości, opierając się na relacjach termodynamicznych, można uzyskać izobaryczną rozszerzalność termiczną:

$$\alpha_p \equiv -\rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p, \quad (8)$$

oraz ściśliwość izotermiczną:

$$\kappa_T \equiv \rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T. \quad (9)$$

Korzystając z równań 8 i 9 oraz równania Taita (równania 6 i 7) można wyznaczyć  $\alpha_p$  i  $\kappa_T$  w funkcji temperatury i ciśnienia. Większość prac dotyczących wysokociśnieniowych badań gęstości obejmuje również wyliczone stałe materiałowe  $\alpha_p$  i  $\kappa_T$ . Biorąc pod uwagę ciecze jonowe przedstawione w Tabelicy 4, obliczeń takich nie dokonano w pracach Schmidta i wsp. [Schmidt i wsp., 2012], Stevanovica i wsp. [Stevanovic i wsp., 2012], Harrisa i wsp. [Harris i wsp., 2007a] oraz Klomfara i wsp. [Klomfar i wsp., 2012, 2015a]. Dodatkowo Navia i wsp. [Navia i wsp., 2010a, 2010b] wyznaczyli współczynniki izobarycznej rozszerzalności termicznej metodą kalorymetryczną. Jedyna bezpośrednia metoda wyznaczania  $\alpha_p$ , czyli metoda tranzycyjometryczna jak dotąd nie została wykorzystana do badania cieczy jonowych.

**Tablica 4.** Zestawienie danych literaturowych wysokociśnieniowych badań gęstości dla cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań

Ciecz jonowa	$T/$ K	$p/$ MPa	Lit.
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][BF <sub>4</sub> ]	278,15–333,15	0,1–60	1
	298–333	0,1–60	2
	293,15–393,15	0,1–10	3
	273,15–348,15	0,1–300	4
	298,15–398,15	0,3–40	5
	293,49–415,93	0,1–40	6
	313–473	0,1–200	7
	313,2–473,2	0,1–2	8
	283,15–323,15	0,1–60	9
	240–353	1–60	10

	283,15–353,15	0,1–35	11
	293,47–415,95	0,1–40	6
	293,15–393,15	0,1–35	12
	283,15–333,15	0,1–35	13
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	293,15–433,15	0,1–60	14
	283,15–338,15	0,1–35	15
	283,15–353,15	0,1–35	11
	278,15–398,15	0,1–120	16
	283–413	0,1–140	17
	298–353	0,1–25	18
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][OAc]	273,15–413,15	0,1–140	19
	311,4–371,3	0,1–200	20
	293,15–393,15	0,1–35	21
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr][NTf <sub>2</sub> ]	293–415	0,1–40	22
	278,15–398,13	0,1–120	23
	298,15–338,15	0,1–10	24
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][SCN]	285–347	0,2–50	25
	293,15–393,15	0,1–35	21
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	264,14–347,77	0,1–60	26
	293,15–393,15	0,1–10	3
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	290,50–350,15	1–60	26
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	303,14–351,77	0,1–60	26
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> pyr][NTf <sub>2</sub> ]	293,15–393,15	0,1–35	21
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	278,15–398,15	0,1–120	27
[N <sub>4111</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	293–415	0,1–40	22
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][DEP]	311,4–411,7	0,1–200	20
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][N(CN) <sub>2</sub> ]	298,16–339,67	0,1–60	28
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C <sub>1</sub> SO <sub>3</sub> ]	273,15–413,15	0,1–60	29

<sup>1</sup> Rebelo i wsp., 2004; <sup>2</sup> Gomes de Azevedo i wsp., 2005b; <sup>3</sup> Gardas i wsp., 2007a; <sup>4</sup> Harris i wsp., 2007a; <sup>5</sup> Tekin i wsp., 2007; <sup>6</sup> Jacquemin i wsp., 2007; <sup>7</sup> Machida i wsp., 2008; <sup>8</sup> Han i wsp., 2009; <sup>9</sup> Sanmamed i wsp., 2010b; <sup>10</sup> Klomfar i wsp., 2011; <sup>11</sup> Matkowska i Hofman, 2012; <sup>12</sup> Tome i wsp., 2008; <sup>13</sup> Hofman i wsp., 2008; <sup>14</sup> Nieto de Castro i wsp., 2010a; <sup>15</sup> Matkowska i wsp., 2010; <sup>16</sup> Regueira i wsp., 2012; <sup>17</sup> Schmidt i wsp., 2012; <sup>18</sup> Stevanovic i wsp., 2012; <sup>19</sup> Safarov i wsp., 2014; <sup>20</sup> Hiraga i wsp., 2015; <sup>21</sup> Gardas i wsp., 2008; <sup>22</sup> Jacquemin i wsp., 2008a; <sup>23</sup> Regueira i wsp., 2013; <sup>24</sup> Królikowska i Hofman, 2012; <sup>25</sup> Klomfar i wsp., 2015a; <sup>26</sup> Klomfar i wsp., 2012a; <sup>27</sup> Gaciño i wsp., 2015; <sup>28</sup> Klomfar i wsp., 2012b; <sup>29</sup> Safarov i wsp., 2017

## 5.2. Wysokociśnieniowe badania lepkości i przewodnictwa właściwego

Poza gęstością, jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących stan ciekły jest lepkość. W przypadku cieczy jonowych wyników lepkości w funkcji ciśnienia jest zdecydowanie mniej niż wysokociśnieniowych danych gęstości (Tablice 4 i 5) [Kazakov i wsp., 2018]. Najwięcej danych wysokociśnieniowej lepkości można znaleźć dla cieczy jonowych z anionem  $[\text{BF}_4]^-$  (w tym dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  stanowiącego przedmiot badań) [Harris i wsp., 2006, 2007a; Tomida i wsp., 2006b; Sanmamed i wsp., 2010b; Bandres i wsp., 2011; Atilhan i wsp., 2013] w zakresie ciśnienia od 0,1 do 300 MPa [Harris i wsp., 2006, 2007a]. Spośród cieczy będących przedmiotem badań wyniki lepkości w funkcji temperatury i ciśnienia opublikowano również dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  (dwa zestawy danych) [Harris i Woolf, 2011; Gaciño i wsp., 2012],  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Gaciño i wsp., 2013] i  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Gaciño i wsp., 2012] pod ciśnieniem od 10 do 150 MPa i w temperaturach od 313,15 do 363,15 K [Gaciño i wsp., 2012, 2013].

**Tablica 5.** Zestawienie danych literaturowych wysokociśnieniowych badań lepkości dla cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań

Ciecz jonowa	$T/ \text{K}$	$p/ \text{MPa}$	Lit.
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	293,15–353,15	0,1–20	1
	273,15–348,15	0,1–300	2
	283,15–323,15	0,1–14	3
	303–353	0,1–70	4
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$	273,15–353,15	0,1–103	5
	313,15–363,15	10–150	6
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	313,15–363,15	10–150	7
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$	313,15–363,15	10–150	6

<sup>1</sup> Tomida i wsp., 2006b; <sup>2</sup> Harris i wsp., 2007a; <sup>3</sup> Sanmamed i wsp., 2010b; <sup>4</sup> Atilhan i wsp., 2013; <sup>5</sup> Harris i Woolf, 2011; <sup>6</sup> Gaciño i wsp., 2012; <sup>7</sup> Gaciño i wsp., 2013

W literaturze przedmiotu można znaleźć również dane przewodnictwa właściwego w funkcji ciśnienia i temperatury. Spośród aprotycznych cieczy jonowych wyniki opublikowano dla:  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Kanakubo i wsp., 2015; Wojnarowska i wsp., 2014],  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Paluch i wsp., 2015]  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  [Harris i wsp., 2008],  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  [Kanakubo i wsp., 2007a],  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  ( $n = 4, 6, 8$ ) [Harris i wsp., 2008; Kanakubo i wsp., 2007a i 2007b] w zakresie ciśnienia od 0,1 do 480 MPa [Paluch i wsp., 2015].

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 6. Charakterystyka odczynników

Aprotyczne ciecze jonowe wykorzystywane w niniejszej pracy to w większości związki komercyjnie dostępne, które zostały zakupione od firmy Iolitec (22 z 30 cieczy jonowych), jedna od firmy Merck ( $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ ), a pozostałe (szereg  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ , gdzie  $n = 2-4, 6, 8$ ) zsyntezowano w QUILL (ang. *Queen's University Ionic Liquid Laboratories*) przez dr. Petera Godricha oraz dr. Johana Jacquemina. Szczegóły dotyczące syntezy, oczyszczania i przechowywania  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  można znaleźć w pracy Dzida i wsp. [\[Dzida i wsp., 2019\]](#).

Próbki komercyjne suszono i odgazowywano w wyparce obrotowej Heidolph połączonej z pompą próżniową S.C. 920, w zakresie ciśnienia od 600 do 1000 Pa i w temperaturach nieprzekraczających 363,15 K, a następnie przechowywano w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w eksykatorze. **Tablica 1** zawiera nazwy, struktury i akronimy, a **Tablica 6** numery CAS, masy molowe ( $M$ ), czystości, zawartości wody i zawartości halogenków w cieczach jonowych stanowiących przedmiot badań. Do zmierzenia zawartości wody wykorzystano metodę Karla Fischera (TitroLine 7500). Rekomendowany zakres pomiarowy wynosi od 1 ppm do 50000 ppm zawartości wody. Do oszacowania niepewności pomiaru użyto trzy próbki wzorcowe firmy Merck Milipore o zawartości wody: 100, 1000 i 10000 ppm. Na tej podstawie oszacowano poszerzoną niepewność pomiarów ( $k = 2$ , przedział ufności 0,95) na poziomie 2%.

**Tablica 6.** Numery CAS, masy molowe, czystości, zawartości wody i halogenków w cieczach jonowych będących przedmiotem badań

Ciecz jonowa	CAS	$M \cdot 10^3 / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Czystość / %	Zawartość wody / ppm	Halogenki* / %
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$	223437-05-6	408,38	> 99	<100* / 46	< 0,01*
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$	223437-11-4	422,41	> 99	<100* / 370	< 0,01*
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$	380497-19-8	450,46	> 99	<100* / 212	< 0,01*
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$	927021-43-0	478,52	> 99	<100* / 250	< 0,01*
$[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$	712354-97-7	388,31	> 98	< 50	< 0,002
$[\text{C}_3\text{py}][\text{NTf}_2]$	1104525-90-7	402,33	> 98	< 50	< 0,002
$[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	187863-42-9	416,36	> 98	< 50	< 0,002

Ciecz jonowa	CAS	$M \cdot 10^3 / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Czystość / %	Zawartość wody/ ppm	Halogenki* / %
[C <sub>6</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]	460983-97-5	444,41	> 98	< 50	< 0,002
[C <sub>8</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]	384347-06-2	472,46	> 98	< 50	< 0,002
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]	344790-86-9	430,39	> 99	<100* / 84	< 0,01*
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	174899-90-2	405,33	> 99	<100* / 85	< 0,01*
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	350493-08-2	433,39	> 99	<100* / 62	< 0,01*
[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	178631-01-1	421,34	> 99	<100* / 75	–
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]	623580-02-9	436,44	> 99	<100* / 57	< 0,01*
[N <sub>4111</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	258273-75-5	396,37	> 99	<100* / 81	< 0,01*
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	145022-44-2	260,23	> 99	<500* / 120	< 0,01*
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	174899-66-2	288,29	> 99	<500* / 154	< 0,01*
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	460345-16-8	316,34	> 99	<5000* / 240	< 0,05*
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	403842-84-2	345,40	> 99	<5000* / 168	< 0,01*
[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> im][TFO]	412009-62-2	372,45	> 99	<10000* / 92	< 1,00*
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C <sub>1</sub> SO <sub>3</sub> ]	145022-45-3	206,27	> 99	40	–
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	342573-75-5	236,29	> 99	<500* / 22	< 0,01*
[C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> im][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	516474-04-7	250,32	> 99	<500* / 64	< 0,01*
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][SCN]	331717-63-6	169,25	> 98	<2000* / 1847	< 2,00*
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][N(CN) <sub>2</sub> ]	370865-89-7	177,21	> 98	<2000* / 1241	< 2,00*
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][C(CN) <sub>3</sub> ]	666823-18-3	201,23	> 98	<1000* / 724	< 0,50*
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][DEP]	848641-69-0	264,26	> 98	<2500* / 627	< 1,00**
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][OAc]	284049-75-8	198,26	> 98	<10000* / 1512	–
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][BF <sub>4</sub> ]	174501-65-6	226,02	> 99	<250* / 231	< 0,01*
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im]Cl	64697-40-1	230,78	> 98	<1000* / 1651	–

\* zawartość halogenków deklarowana przez producenta; \*\* zawartość 1-metyloimidazolu deklarowana przez producenta

W celu potwierdzenia czystości badanych próbek porównano uzyskane wyniki współczynnika załamania światła w temperaturze 298,15 K z danymi literaturowymi. Współczynnik załamania światła ( $n_D$ ) zmierzono w temperaturze 298,15 K za pomocą refraktometru Abbego z dokładnością  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Temperaturę mierzono z rozszerzoną niepewnością  $5 \cdot 10^{-2}$  K. Uzyskane wyniki zebrano w [Tablicy A1](#) w [Dodatku A](#). Najwięcej danych literaturowych  $n_D$  jest dostępnych dla [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][BF<sub>4</sub>] ([Rysunek B52](#) w [Dodatku B](#)). Bardzo dobrą zgodność uzyskano z wynikami opublikowanymi przez Neves i wsp. [[Neves i wsp., 2013](#)], Soriano i wsp. [[Soriano i wsp., 2009](#)], Iglesias-Otero i wsp. [[Iglesias-Otero i wsp., 2007](#)] oraz Vakili-Nezhaada i wsp. [[Vakili-Nezhaad i wsp., 2012](#)] z odchyleniami

w każdym przypadku poniżej 0,01%, a najgorszą zgodność uzyskano z wynikami opublikowanymi przez He i wsp. [He i wsp., 2014] (odchylenie względne,  $RD = 0,24\%$ ) oraz Taib i Murugesana [Taib i Murugesan, 2012] ( $RD = -0,21\%$ ). Najlepszą zgodność ze wszystkich cieczy jonowych, stanowiących przedmiot badań uzyskano natomiast dla  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  oraz  $[C_2py][NTf_2]$ , gdzie odchylenia wynoszą odpowiednio od  $-0,014\%$  [Rodrigues i wsp., 2016] do wartości identycznych jak uzyskane w niniejszej pracy [Jin i wsp., 2008; Yebra i wsp., 2018] dla  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  (Rysunek B1 w Dodatku B) oraz  $RD = -0,005\%$  [Benito i wsp., 2014] ÷  $0,007\%$  [González i wsp., 2015] dla  $[C_2py][NTf_2]$  (Rysunek B6 w Dodatku B). Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla  $[C_2C_1im][SCN]$  z odchyleniami  $RD = 0,23\%$  [Neves i wsp., 2013] oraz  $0,17\%$  [Seki i wsp., 2012]. Szczegółowe porównania dla wszystkich badanych cieczy jonowych znajdują się w Dodatku B. Dla  $[C_8C_1pyr][NTf_2]$ ,  $[C_3py][NTf_2]$ ,  $[C_6py][NTf_2]$ ,  $[C_nC_1C_1im][NTf_2]$ ,  $[C_6C_1im][TFO]$ ,  $[C_8C_1im][TFO]$ ,  $[C_{10}C_1im][TFO]$  oraz  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  nie znaleziono danych literaturowych do porównań.

## 7. Zakres badań

Dla cieczy jonowych będących przedmiotem badań (Tablica 1) pod ciśnieniem atmosferycznym zmierzono:

- fazową prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury ( $T = 293 - 323$  K);
- grupową prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury ( $T = 293,15 - 343,15$  K);
- gęstość w funkcji temperatury ( $T = 283,15 - 363,15$  K);
- izobaryczną pojemność cieplną w funkcji temperatury ( $T = 293,15 - 323,15$  K);
- lepkość w funkcji temperatury ( $T = 293,15 - 343,15$  K;  $T = 293,2 - 323,2$  K);
- przewodnictwo właściwe w funkcji temperatury ( $T = 273,2 - 353,2$  K);
- napięcie powierzchniowe w funkcji temperatury ( $T = 293,2 - 323,2$  K);
- kąty zwilżania ( $T = 298$  K) na stali nierdzewnej (AISI OH18N9);
- cytotoksyczność ( $T = 310,15$  K);
- stabilność termiczną (TGA);
- widma  $^1H$  NMR.



W obszarze wysokich ciśnień (do 101 MPa) i w funkcji temperatury (z zakresu od 293 do 323 K) zmierzona została prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w 17 cieczach jonowych: [C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] [[Musiał i wsp., 2017](#)], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] [[Musiał i wsp., 2017](#)], [C<sub>2</sub>py][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>py][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>6</sub>py][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] [[Musiał i wsp., 2018](#)], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] [[Musiał i wsp., 2018](#)], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pip][NTf<sub>2</sub>], [N<sub>4111</sub>][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C<sub>1</sub>SO<sub>3</sub>] [[Musiał i wsp., 2019](#)], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] [[Dzida i wsp., 2018](#)], [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][C<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] [[Dzida i wsp., 2018](#)], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][SCN], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C(CN)<sub>3</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc] oraz [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][BF<sub>4</sub>]. Dla każdej cieczy jonowej ustalone zostały warunki eksperymentu, co dokładnie zostało opisane w kolejnych rozdziałach.

Na tej podstawie, czyli korzystając z doświadczalnej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury i ciśnienia oraz gęstości i właściwej izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym, dla wyżej wymienionych 17 cieczy jonowych wyznaczone zostały metodą akustyczną temperaturowe i ciśnieniowe zależności gęstości, izobarycznej i izochorycznej pojemności cieplnej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, współczynników ściśliwości izoentropowej oraz izotermicznej, ciśnienia wewnętrznego dla ciśnień do 100 MPa i temperatur z zakresu od 293,15 do 323,15 K.

Dodatkowo w funkcji temperatury i ciśnienia zmierzono przewodnictwo właściwe [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP] i [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] w zakresie ciśnienia od 0,1 do 500 MPa i temperatury od 273,2 do 353,2 K, które posłużyło do przewidywania lepkości w funkcji temperatury i ciśnienia.

## 8. Metody badawcze

### 8.1. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej

**Fazowa prędkość ultradźwięków.** Pomiary fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej pod ciśnieniem atmosferycznym oraz wysokimi ciśnieniami wykonano metodą nakładania ech (metoda otwartej pętli elektroakustycznej). Wykorzystane układy pomiarowe składają się z jednego przetwornika będącego jednocześnie układem nadawczym i odbiorczym i zwierciadła ( $p_0 = 0,1$  MPa i  $p > 0,1$  MPa) [[Dzida i wsp., 2006](#)] lub dwóch przetworników: nadawczego i odbiorczego ( $p_0 = 0,1$  MPa) [[Zmarzlik, 2014](#)]. Częstotliwość rezonansowa przetworników w pomiarach pod ciśnieniem atmosferycznym wynosiła odpowiednio 2,75 MHz i 2,70 MHz. Układ pomiarowy z dwoma przetwornikami został



skonstruowany do pomiaru prędkości ultradźwięków w cieczach silnie tłumiących [Zmarzlik, 2014] i wykorzystany do pomiaru prędkości ultradźwięków w silnie tłumiącym [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP] w temperaturze 293,15 K oraz 298,15 K. Pod wysokimi ciśnieniami wykorzystano dwa rodzaje przetworników: przetwornik piezoceramiczny (częstotliwość rezonansowa 1,9 MHz) oraz przetwornik z niobianu litu (wykorzystano dwie częstotliwości rezonansowe 1,95 MHz i 6,25 MHz). Fazowa prędkość propagacji fali ultradźwiękowej została wyznaczona z równania  $u = 2lf$ , gdzie:  $f$  – częstotliwość przejścia impulsu przez badaną próbkę,  $l$  – długość drogi akustycznej (odległość między nadajnikiem a odbiornikiem). Długość drogi akustycznej została wyznaczona przez pomiar prędkości ultradźwięków w wodzie redestylowanej o przewodności właściwej  $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , odgazowanej przez zagotowanie. Prędkość ultradźwięków w wodzie zaczerpnięto z pracy Del Grosso i Madera [Del Grosso i Mader, 1972]. Zależność długości drogi akustycznej od temperatury w układzie z jednym przetwornikiem i zwierciadłem opisano następującym równaniem:  $l \cdot 10^3 / \text{m} = 32,1840 + 7,7304 \cdot 10^{-4} T / \text{K}$  [Węglarzy, 2013] w zakresie temperatury od 293 do 323 K. Zależność długości drogi akustycznej od temperatury w układzie z dwoma przetwornikami została opisana równaniem w postaci:  $l \cdot 10^3 / \text{m} = 18,7424 + 3,6453 \cdot 10^{-4} T / \text{K}$  [Zmarzlik, 2014]. Długość drogi akustycznej w naczynku wysokociśnieniowym również została wyznaczona przy użyciu wody redestylowanej przygotowanej w analogiczny sposób, jak podczas kalibracji pod ciśnieniem atmosferycznym. Do obliczenia prędkości ultradźwięków w wodzie pod wysokimi ciśnieniami wykorzystano równanie zaproponowane przez Kella i Whalley’a [Kell i Whalley, 1975]. W układzie z przetwornikiem piezoceramicznym, zależność drogi akustycznej od temperatury i ciśnienia w zakresie pokrywającym się z przyjętym zakresem pomiarowym opisuje równanie:  $l \cdot 10^3 / \text{m} = 32,3509 + 1,5996 \cdot 10^{-2} T / \text{K} + 2,6873 \cdot 10^{-5} (T / \text{K})^2 + 7,4 \cdot 10^{-12} (T / \text{K})^2 (p / \text{MPa})^2$  [Dzida i Chorążewski, 2006]. W tym układzie zmierzono prędkość ultradźwięków w [C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>im][C<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][SCN], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C(CN)<sub>3</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc]. W układzie z przetwornikiem z niobianu litu długość drogi akustycznej została wyznaczona dla ściśle określonych  $T$  i  $p$ . Wyniki zamieszczono w Tablicy A2 w Dodatku A. W tym układzie zmierzono prędkość ultradźwięków w [C<sub>2</sub>py][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>py][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>6</sub>py][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pip][NTf<sub>2</sub>], [N<sub>4111</sub>][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C<sub>1</sub>SO<sub>3</sub>] oraz [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][BF<sub>4</sub>]. Do pomiarów użyto termostatu wstępnego oraz termostatu głównego z regulatorem temperatury Haake DC – 30. Podczas pomiarów temperatura była stabilizowana na poziomie  $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ K}$  przez  $3,6 \cdot 10^3 \text{ s}$  pod ciśnieniem atmosferycznym i  $7,2 \cdot 10^3 \text{ s}$  pod zwiększonym ciśnieniem. Temperaturę mierzono

termometrem platynowym Ertco Hart 850 z rozszerzoną niepewnością  $U(T) = 5 \cdot 10^{-2}$  K i rozdzielczością  $1 \cdot 10^{-3}$  K. Ciśnienie wytwarzano za pomocą ręcznej prasy hydraulicznej, która połączona jest z komorą pomiarową układem kapilar i zaworów. Ciśnienie było stabilizowane na poziomie  $\pm 3 \cdot 10^{-2}$  MPa przez  $3,6 \cdot 10^3$  s i zmierzone czujnikiem tensometrycznym Hottinger Baldwin System P3MD z rozszerzoną niepewnością  $U(p) = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot p$  MPa [Jęzak i wsp., 2016].

Mimo, iż jest to wartościowa metoda badania cieczy skompresowanych, nie są produkowane komercyjnie przyrządy do pomiaru prędkości ultradźwięków pod wysokimi ciśnieniami. W Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach od wielu lat trwają prace nad budową i modyfikacjami układów do pomiaru prędkości ultradźwięków zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym jak i pod wysokimi ciśnieniami [Zorębski i Zorębski, 1991; Żak i wsp., 2000; Dzida i wsp., 2006; Zmarzlik, 2014]. Niepewność pomiaru prędkości ultradźwięków wynosi  $\pm 0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  i  $\pm 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  odpowiednio pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w obszarze wysokich ciśnień. Niepewność rozszerzona ( $k = 2$ , przedział ufności 0,95) pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej została oszacowana na poziomie:  $U(u_{0,1}) = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  pod ciśnieniem atmosferycznym i  $U(u) = 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  pod wysokimi ciśnieniami [Jęzak i wsp., 2016; Musiał i wsp., 2017, 2018, 2019; Dzida i wsp., 2018]. Metoda otwartej pętli elektroakustycznej oraz inne metody pomiaru prędkości ultradźwięków zostały szczegółowo opisane w pracy przeglądowej Dzidy i wsp. [Dzida i wsp., 2017].

**Grupowa prędkość ultradźwięków.** Pomiaru grupowej prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym wykonano metodą czasu przejścia przy użyciu komercyjnego przyrządu Anton Paar DSA 5000 M. Częstotliwość rezonansowa przetwornika w pomiarach wynosi 3 MHz. Przyrząd został wykalibrowany przy użyciu wody redestylowanej o przewodnictwie właściwym  $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  i sprawdzony przy użyciu 1,2-etanodiolu (czystość na poziomie 99,5 %). Odchylenia od wartości literaturowych [Zorębski i Dec, 2012] mieściły się w granicach  $0,5 - 0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  i  $0,4 - 0,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  odpowiednio w temperaturach 298,15 K i 313,15 K. Niepewność rozszerzona pomiaru ( $k = 2$ , poziom ufności 0,95) dla badanych cieczy jonowych wynosi  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  [Zorębski i wsp., 2018; Dzida i wsp., 2019]. Poszerzona niepewność wyznaczania temperatury wynosi  $U(T) = 2 \cdot 10^{-2}$  K i rozdzielczości 0,001 K.

## 8.2. Gęstość

Gęstość zmierzono izotermicznie densytometrem oscylacyjnym Anton Paar DMA 5000 M z automatyczną korektą na lepkość i niepewnością wynoszącą  $\pm 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  oraz z rozszerzoną niepewnością ( $k = 2$ , poziom ufności 0,95) wynoszącą  $\pm 1 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (powtarzalność wynosi  $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Temperaturę mierzono z rozszerzoną niepewnością  $2 \cdot 10^{-2} \text{ K}$  i rozdzielczością  $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ . Zasada oznaczenia opiera się na wyznaczeniu częstotliwości bądź okresu drgań szklanej U-rurki z zamocowanym magnesem stałym. Zmienne pole magnetyczne zakłóca pole magnetyczne magnesu stałego, przez co następuje pobudzenie rurki do drgań. Przyrząd został wykalibrowany za pomocą powietrza i wody redestylowanej, która została odgazowana poprzez gotowanie bezpośrednio przed pomiarem. Przewodnictwo właściwe wody redestylowanej wynosiło  $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  w temperaturze 298,15 K.

## 8.3. Izobaryczna pojemność cieplna

Izobaryczna pojemność cieplna zmierzona została mikrokalorymetrem DSC (Calpresdat, Poland) metodą ciągłą z odnośnikiem z niepewnością wynoszącą  $\pm 1\%$ . Istotą DSC typu przewodzącego jest ogrzewanie w tych samych warunkach próbki badanej oraz próbki odniesienia, dokonując pomiaru występującej między nimi różnicy temperatur. W skład mikrokalorymetru DSC wchodzi kalorymetr właściwy, układy kontrolno-pomiarowe oraz układ sterowania. Pomiar składa się z trzech kroków o tym samym reżimie temperaturowym nazywany też metodą trójstopniową (tj. (1) faza izotermiczna ( $5 \cdot 10^3 \text{ s}$ ) w temperaturze początkowej, (2) skanowanie temperatury w tempie  $1 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  i (3) faza izotermiczna ( $5 \cdot 10^3 \text{ s}$ ) w temperaturze końcowej), która została zastosowana do pustego naczynia pomiarowego, próbki odniesienia i mierzonej próbki. Początkowa temperatura osłony grzewczo-chłodzącej była zawsze ustawiona na 283,15 K, tj. 5 K poniżej początkowej temperatury bloku kalorymetrycznego. Wyniki są rejestrowane z krokiem  $1 \cdot 10^{-2} \text{ K}$  w zakresie temperatury od 293,15 do 323,15 K, co daje około 3000 punktów pomiarowych. Dokładność pomiaru temperatury wynosi  $5 \cdot 10^{-2} \text{ K}$ . Jako próbkę odniesienia użyto 1-butanol (Aldrich, bezwodny, czystość 99,5%). W celu sprawdzenia poprawności otrzymywanych wyników, kalorymetr był również testowany za pomocą heksanu i benzenu (POCH, Polska, czystość 99,9%) w tych samych warunkach [Zorębski i wsp., 2017c]. Wszystkie pomiary izobarycznej pojemności cieplnej wykonał mgr inż. Michał Zorębski.

#### 8.4. Przewodnictwo właściwe

Przewodnictwo właściwe w funkcji temperatury i ciśnienia wyznaczono z dielektrycznych badań wykonanych za pomocą szerokopasmowego spektrometru firmy Novocontrol. Pomiary zespolonego przewodnictwa właściwego pod ciśnieniem atmosferycznym i pod wysokimi ciśnieniami do 500 MPa wykonano w przedziale częstotliwości od  $10^{-1}$  do  $10^6$  Hz i w zakresie temperatury od 273,2 do 353,2 K z dokładnością do 0,1 K. W obydwu przypadkach badaną próbkę umieszcza się pomiędzy dwiema okładkami kondensatora, do których następnie przykładane jest zmienne napięcie (0,1 V). W badaniach ciśnieniowych wykorzystywano układ, który składa się z prasy hydraulicznej oraz komory ciśnieniowej, wypełnionej olejem silikonowym, połączonych ze sobą systemem kapilar. Kondensator wraz z badaną próbką, przymocowany do korka ciśnieniowego, (przez który przepuszczono przewody elektryczne) zanurzono następnie w komorze ciśnieniowej. Pomiar ciśnienia wykonywany jest przy pomocy czujnika tensometrycznego (Nova Swiss) połączonego z cyfrowym czytnikiem ciśnienia (ciśnienie było stabilizowane na poziomie  $\pm 1$  MPa przez  $9 \cdot 10^2$  s; niepewność wyznaczania ciśnienia  $\pm 2$  MPa). Niepewność pomiarów została oszacowana na poziomie 2%.

#### 8.5. Lepkość

Lepkość zmierzono wiskozymetrem Lovis 2000 M/ME z dokładnością pomiaru temperatury  $\pm 2 \cdot 10^{-2}$  K lub wiskozymetrami Ubbelohde'a firmy Schott (typu II ze stałą  $K = 0,1004$  lub IIa ze stałą  $K = 0,5240$ ) z dokładnością pomiaru temperatury  $\pm 5 \cdot 10^{-2}$  K. Wiskozymetr Lovis 2000 M/ME wykalibrowano w temperaturach 298,15 K i 313,15 K za pomocą wzorca ISO 17025, używając stalowej kulki i kapilary o średnicy  $2,5 \cdot 10^{-3}$  m. Niepewność pomiaru lepkości wynosi odpowiednio  $\pm 0,5\%$  (Lovis 2000 M/ME, bez zmiany kulki) i  $\pm 1\%$  (Ubbelohde).

#### 8.6. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe,  $\gamma$ , zmierzono metodą wiszącej kropli (DSA 100S Krüss GmbH, Niemcy) w zakresie temperatury od 293,2 do 323,2 K. Metoda ta wykorzystuje stan równowagi pomiędzy napięciem powierzchniowym, a siłą ciężkości. Napięcie powierzchniowe badanej cieczy oblicza się wg równania Younga—Laplace'a:

$$\gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho \cdot g \cdot h, \quad (10)$$

gdzie  $R_1$  i  $R_2$  to promienie krzywizny kropli,  $g$  to przyspieszenie ziemskie oraz  $h$  to wysokość kropli. Pomiar średnicy igły, jako odniesienia do wyznaczania absolutnego rozmiaru kropli wykonywany jest z dokładnością do  $1 \cdot 10^{-6}$  m. W każdej temperaturze otrzymane napięcie było średnią wyników dla 5 kropel, dla każdej wykonywano po 24 pojedynczych odczytów napięcia powierzchniowego, co daje łącznie średnią 120 pojedynczych pomiarów. Pomiaru dokonuje się w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Niepewność metody podana przez producenta wynosi  $1 \cdot 10^{-4}$  N·m<sup>-1</sup>, rozszerzoną niepewność ( $k = 2$ , poziom ufności 0,95) szacowano na  $2 \cdot 10^{-4}$  N·m<sup>-1</sup>, przy niepewności pomiaru temperatury 0,1 K.

### 8.7. Kąty zwilżania

Kąty zwilżania,  $\theta$ , na stali nierdzewnej (AISI OH18N9) zmierzono metodą siedzącej kropli w temperaturze  $298 \pm 1$  K za pomocą analizatora kształtu kropli DSA 100S (Krüss GmbH, Niemcy) w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Stal nierdzewną czyszczono w myjce ultradźwiękowej i suszono. Pomiar kąta zwilżania przeprowadzono w różnych miejscach powierzchni materiału i wszystkie wartości były porównywalne. Zdjęcie powierzchni stali nierdzewnej oraz zawartość procentową (% wagowy) C, Ni, Mn, Fe i Cr przedstawiono w pracy Dzidy i wsp. [[Dzida i wsp., 2018](#)]. Każdy pomiar powtarzano kilkanaście razy, a podane wyniki końcowe  $\theta$  są średnią z tych (około 10–15) pomiarów. Chociaż wyniki uzyskuje się z rozdzielczością  $0,1^\circ$ , odchylenia standardowe mieściły się w przedziale  $0,5\text{--}3,4^\circ$ .

### 8.8. Cytotoksyczność

Działanie cytotoksyczne cieczy jonowych określono na ludzkich prawidłowych komórkach skóry (NHDF, ang. *Normal Human Dermal Fibroblasts*, fibroblasty skóry pobrane od niemowląt zakupiono w PromoCell). Ocenę toksyczności badanych związków przeprowadzono przy pomocy kolorymetrycznego testu MTS (ang. *TheCellTiter 96®AQueous One Solution*). W tym celu komórki wysiano na 96-dołkowe płytki, a następnie inkubowano przez 24 godziny (310,15 K, 5% CO<sub>2</sub>). Po tym czasie, wzrastające stężenia badanych związków podano na płytki, a komórki poddano 72 lub 96 – godzinnej inkubacji. Ciecze jonowe rozpuszczano w dimetylosulfotlenku (DMSO), a następnie rozcieńczono medium hodowlanym, tak aby końcowe stężenie DMSO nie przekroczyło 0,2%. Komórki

w medium hodowlanym, które nie były traktowane cieczami jonowymi przyjęto jako kontrolne. Po inkubacji z badanymi związkami przeprowadzono test MTS, polegający na dodaniu  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$  barwnika do każdego z dołków na płytce zawierających  $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$  medium, następnie płytkę umieszczono na  $3,6 \cdot 10^3 \text{ s}$  w  $310,15 \text{ K}$ . Po tym czasie zmierzono absorbancję powstałego formazanu przy długości fali  $4,90 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , za pomocą czytnika płytek wielodołkowych Synergy4. Procent żywych komórek wyliczano porównując wartość absorbancji prób badanych z wartością absorbancji kontroli (komórki nietraktowane cieczami jonowymi). Absorbancję kontroli przyjmowano za 100%. Uzyskane wyniki z 4–5 niezależnych eksperymentów, w 3 powtórzeniach każdy, przedstawiono w formie wartości  $\text{IC}_{50}$  (stężenie związku, które redukowało odsetek żywych komórek o 50%) wyliczonych przy pomocy programu GraphPad Prism 5. Pomiary wykonali: dr Katarzyna Malarz oraz mgr Michał Kuczak, a wyniki opracował dr hab. Robert Musioł oraz dr Anna Mrozek-Wilczkiewicz.

## 8.9. Stabilność termiczna

Analizę termograwimetryczną (TGA) przeprowadzono analizatorem termograwimetrycznym Pyris 1 TGA Perkin-Elmer z szybkością ogrzewania  $0,6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  w strumieniu azotu ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

## 8.10. Widma $^1\text{H}$ NMR

Widma  $^1\text{H}$  NMR rejestrowano w rozpuszczalnikach deuterowanych przyrządem Bruker Advance 400 MHz.

# 9. Prezentacja wyników

## 9.1. Prędkość ultradźwięków

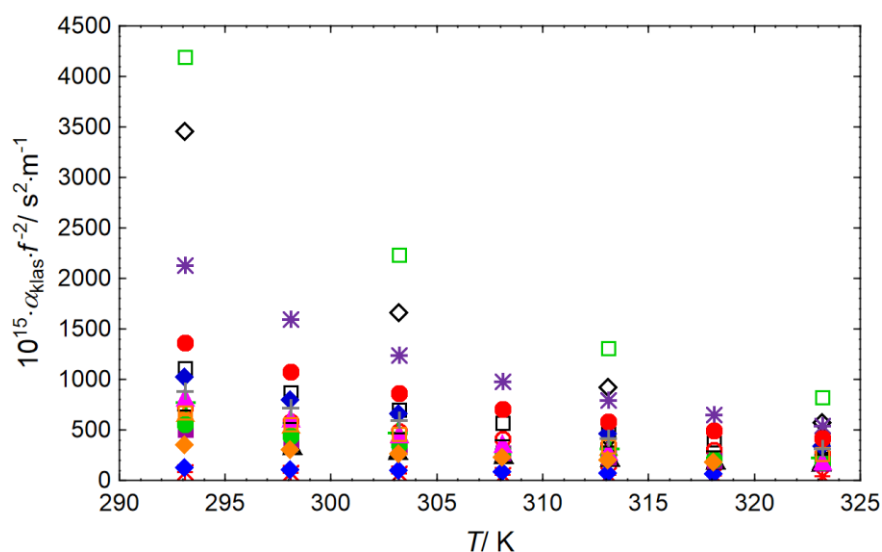
W niniejszej pracy pomiary prędkości ultradźwięków zostały przeprowadzone z uwzględnieniem obszarów relaksacyjnych. W przypadku cieczy molekularnych ze wzrostem ciśnienia częstotliwość relaksacji może się zwiększyć, zmniejszyć, ale też częstotliwość relaksacji może pozostać stała. Różnice te są związane z zasadniczo różnymi mechanizmami relaksacyjnymi, które istnieją w różnych klasach cieczy molekularnych, np. w silnie zasocjowanych i niezasocjowanych. [Litovitz i wsp., 1957; Litovitz i Carnevale, 1958] Dla gliceryny przy przejściu od ciśnienia atmosferycznego do  $100 \text{ MPa}$  częstotliwość

relaksacyjna maleje o 28% [Litovitz i wsp., 1957]. Zatem ze wzrostem ciśnienia obszar relaksacyjny przesuwa się w stronę niższych częstotliwości.

Analiza literaturowych wyników pomiarów absorpcji dla cieczy jonowych oraz zaobserwowane podobieństwa do silnie zasocjowanych cieczy molekularnych pozwoliły na ustalenie zakresu temperatury, w którym uzyskane fazowe i grupowe prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym oraz fazowe prędkości ultradźwięków przy ciśnieniach do 101 MPa są termodynamiczne.

### 9.1.1. Fazowa prędkość ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym

Wartości absorpcji klasycznej (równanie 3) oraz jej zależność temperaturowa (Rysunek 5) pozwoliły stwierdzić, dla których spośród badanych cieczy jonowych konieczny jest zawężony zakres pomiarowy ze względu na możliwe pojawienie się dyspersji prędkości ultradźwięków czy występowanie silnego tłumienia (niespełniony jest warunek  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$ ).



**Rysunek 5.** Absorpcja klasyczna pod ciśnieniem atmosferycznym dla:  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  [lepkość – badania własne];  $\diamond$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  [lepkość – badania własne];  $*$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Rodrigues i wsp., 2016];  $\bullet$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Bhattacharjee i wsp., 2014];  $\square$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Musiał i wsp., 2018];  $\blacklozenge$ ,  $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Liu i wsp., 2011];  $+$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Harris i Woolf, 2011];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z González i wsp., 2015];  $\blacktriangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  [lepkość z Harris i Kanakubo, 2016];  $\square$ ,  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Makino i wsp., 2008];  $+$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  [lepkość z Harris i wsp., 2007a];  $\bullet$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [lepkość z Dzida i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [lepkość z Dzida i wsp., 2018];  $\circ$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Musiał i wsp., 2018];  $\blacklozenge$ ,  $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$  [lepkość z Yunus i wsp., 2010];  $\blacklozenge$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  [lepkość – badania własne];  $*$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  [lepkość z Larriba i wsp., 2013]



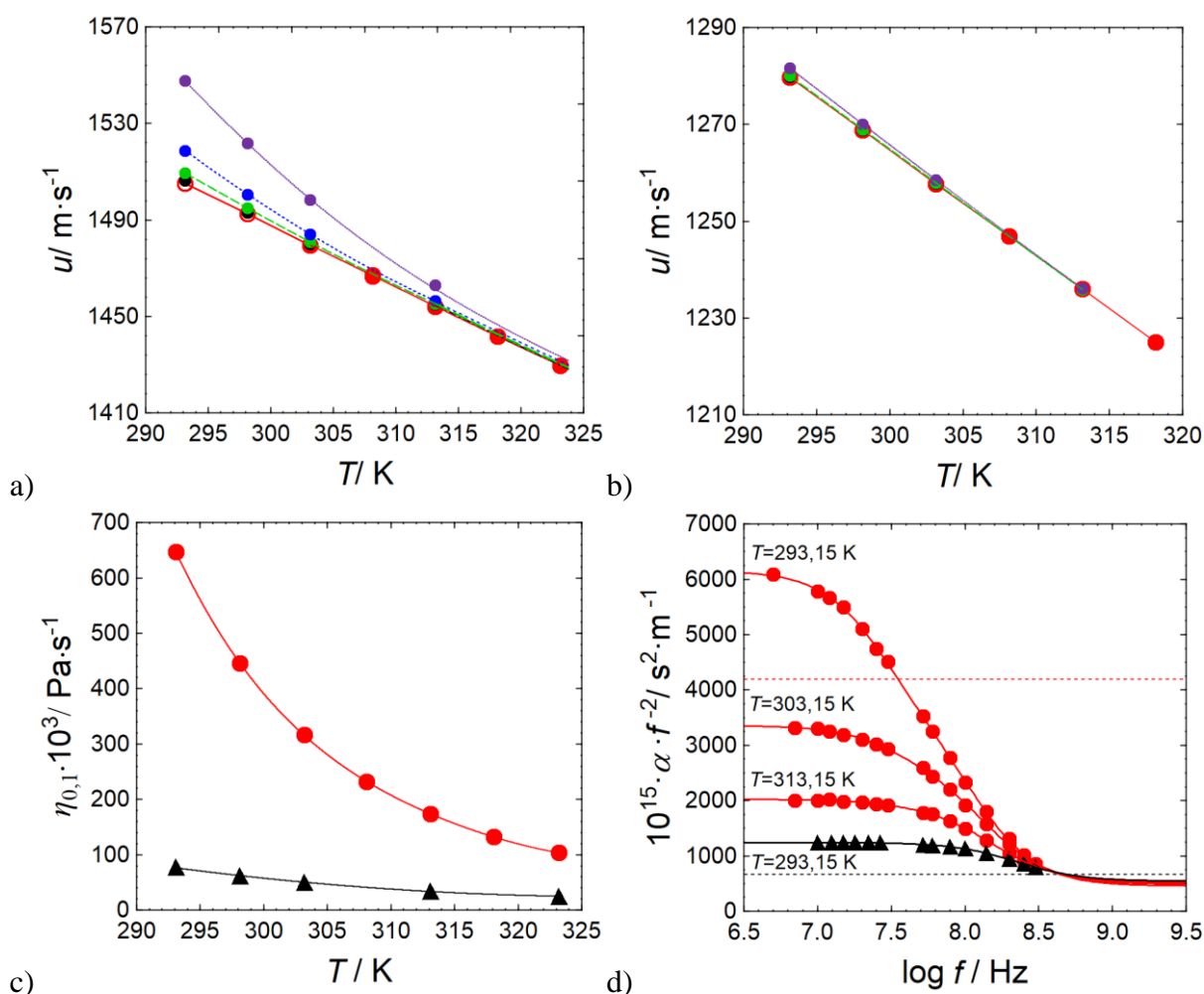
Uzyskane jak dotąd wyniki pomiarów absorpcji ultradźwiękowej dla cieczy jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym (Tablica 3) pokazują, że ich zachowanie jest podobne do cieczy silnie zasocjowanych, tzn. obserwuje się stosunek absorpcji doświadczalnej do klasycznej  $\alpha/\alpha_{\text{klas}} \approx 2$  i ujemny temperaturowy współczynnik absorpcji ( $d(\alpha \cdot f^{-2})/dT < 0$ ) [Dzida i wsp., 2017; Zorębski i wsp., 2017a; Zorębski i Zorębski, 2019]. Dla badanych cieczy jonowych, absorpcja klasyczna przyjmuje zarówno wartości bardzo wysokie, rzędu  $4194 \cdot 10^{-15} \text{ s}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot f^2$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  jak i pośrednie, rzędu  $887 \cdot 10^{-15} \text{ s}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot f^2$ ,  $671 \cdot 10^{-15} \text{ s}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot f^2$  i  $823 \cdot 10^{-15} \text{ s}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot f^2$  odpowiednio dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  i  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  oraz stosunkowo niskie, rzędu  $86 \cdot 10^{-15} \text{ s}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot f^2$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  w temperaturze 293,15 K (Rysunek 5). W każdym przypadku stosunek absorpcji doświadczalnej do klasycznej wynosi w przybliżeniu  $\alpha/\alpha_{\text{klas}} \approx 2$  [Dzida i wsp., 2017; Zorębski i wsp., 2017a; Zorębski i Zorębski, 2019], co pozwala mając absorpcję klasyczną oszacować wartości  $\alpha$  dla cieczy jonowych, dla których brak takich danych eksperymentalnych. A zatem, opierając się na w ten sposób oszacowanej wartości  $\alpha$ , można sprawdzić warunek  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$  dla wszystkich badanych w tej pracy cieczy jonowych.

Wyniki dyspersji prędkości ultradźwięków uzyskane zarówno pośrednio z pomiarów absorpcji ultradźwięków jak i bezpośrednio z pomiarów fazowej prędkości ultradźwięków dla różnych częstotliwości dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  [Zorębski i Zorębski, 2019] wskazują, że fazowa prędkość ultradźwięków zmierzona dla częstotliwości 2,70 i 2,75 MHz jest równa fazowej prędkości ultradźwięków obliczonej/zmierzonej dla wyższych częstotliwości (poniżej 7 MHz) w całym badanym zakresie temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym. Różnica między prędkościami ultradźwięków nie przekracza  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , czyli jest mniejsza niż poszerzona niepewność pomiarowa równa  $\pm 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Wraz ze wzrostem częstotliwości pojawiają się jednak coraz większe różnice (Rysunek 6a) – widoczna jest wyraźna dyspersja. Wyniki dyspersji prędkości ultradźwięków uzyskane z pomiarów absorpcji ultradźwięków dla kolejnych cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań ( $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 6b) [Zorębski i wsp., 2017a],  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [Zorębski i wsp., 2017a]) potwierdzają brak dyspersji prędkości ultradźwięków zarówno poniżej 7 MHz jak i przy wyższych częstotliwościach w całym pomiarowym zakresie temperatury. Pozostałe dostępne wyniki literaturowe wskazują, że dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  oraz dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ , które również stanowią przedmiot badań, dyspersja prędkości ultradźwięków w temperaturze 301 K do 52,7



MHz nie występuje [Kozlov i wsp., 2014]. Wyniki uzyskane dla cieczy z szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$  ( $n = 2-8$ ) oraz dla  $[C_nC_1im]_2[Co(NCS)_4]$  ( $n = 2, 4$ ) [Zorębski i wsp., 2016a] również potwierdzają brak dyspersji prędkości ultradźwięków poniżej 7 MHz w całym pomiarowym zakresie temperatury (Rysunek 4b). Opierając się na wszystkich dostępnych danych literaturowych można stwierdzić, że warunek o braku dyspersji prędkości ultradźwięków jest spełniony dla wszystkich badanych cieczy, dla których zmierzono fazową prędkość ultradźwięków dla częstotliwości 2,70 i 2,75 MHz (Tablica A3 w Dodatku A) pod ciśnieniem atmosferycznym.

Porównując wyniki absorpcji dla bardzo lepkiego  $[C_2C_1im][DEP]$  oraz  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  o stosunkowo małej lepkości (Rysunek 6c, d), okazuje się, że w  $[C_2C_1im][DEP]$  poza falami podłużnymi rozchodzą się zapewne również fale poprzeczne. Tłumienie jest tak duże, że w niskich temperaturach, niespełniony jest warunek  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$ . W temperaturze 298,15 K wartość wyrażenia  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1}$  wynosi  $2,93 \cdot 10^{-3}$  ( $f = 2,70$  MHz) [Zorębski i Zorębski, 2019], a dla  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  wynosi  $4,16 \cdot 10^{-4}$  ( $f = 2$  MHz) [Zorębski i wsp., 2017a]. Dla porównania dla typowych rozpuszczalników wartość tego wyrażenia w tej samej temperaturze ( $f = 2$  MHz) jest wyraźnie mniejsza i wynosi odpowiednio  $1,0 \cdot 10^{-5}$  dla wody,  $1,8 \cdot 10^{-5}$  dla etanolu,  $8,1 \cdot 10^{-5}$  dla 1,2-etanololu oraz  $1,5 \cdot 10^{-4}$  dla tetrachlorku węgla [Zorębski i wsp., 2016a]. Zatem, aby spełniony był warunek  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$  wybrano odpowiednio zakresy temperatury, gdzie fazowa prędkość ultradźwięków jest wielkością poprawną termodynamicznie. Za wartość graniczną przyjęto  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \leq 0,001$ . Do obliczeń użyto absorpcji doświadczalnej dla  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorębski i Zorębski, 2019], a dla pozostałych cieczy jonowych użyto absorpcji wyznaczonej w oparciu o wartości absorpcji klasycznej  $\alpha = 2 \cdot \alpha_{klas}$ , która jak wykazano jest parametrem wystarczającym w przypadku wszystkich badanych cieczy jonowych. Podsumowując, na podstawie ustalonej granicy na poziomie 0,001 (oraz biorąc pod uwagę dyspersję prędkości) do dalszych analiz użyto zawężonych zakresów temperatury w przypadku następujących cieczy jonowych:  $[C_4C_1pip][NTf_2]$  (303,15–323,15 K);  $[C_8C_1pyr][NTf_2]$  (313,15–323,15 K);  $[C_4C_1im][OAc]$  (308,15–323,15 K);  $[C_2C_1im][DEP]$  (313,15–323,15 K).



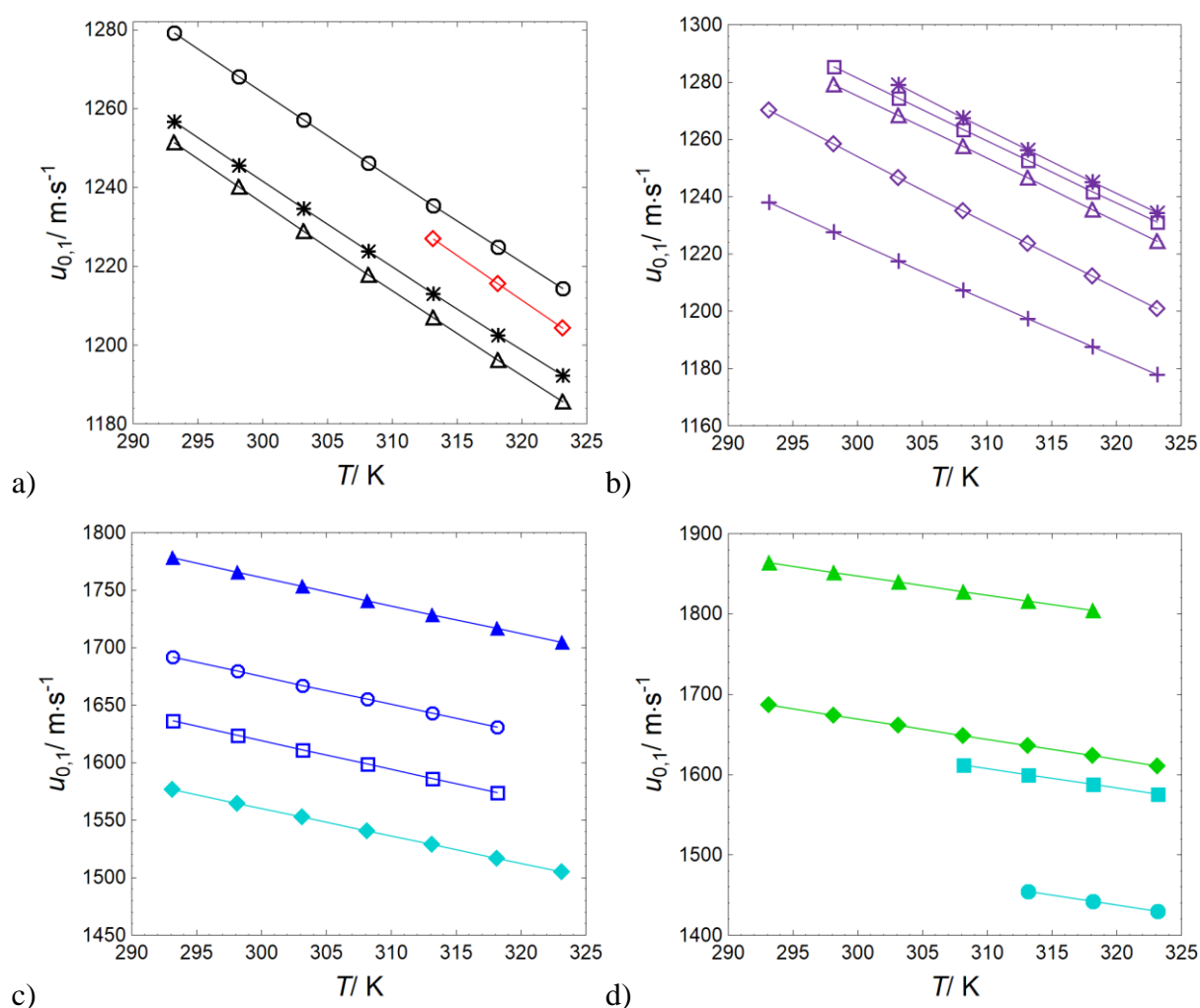
**Rysunek 6.** Temperaturowa zależność a) fazowej prędkości ultradźwięków w  $[C_2C_1im][DEP]$  [badania własne] i b) fazowej prędkości ultradźwięków w  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2017c]; prędkość ultradźwięków mierzona metodą otwartej pętli elektroakustycznej ((○, ●), odpowiednio 2,70 i 2,75 MHz); prędkości ultradźwięków uzyskane na podstawie obliczonej dyspersji prędkości ultradźwięków przy częstotliwości: ●, 7 MHz; ●, 9 MHz; ●, 21 MHz; ●, 51 MHz [Zorębski i wsp., 2017a; Zorębski i Zorębski, 2019]; c) temperaturowa zależność lepkości dynamicznej dla ▲,  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  [Makino i wsp., 2008]; ●,  $[C_2C_1im][DEP]$  [badania własne] oraz d)  $\alpha \cdot f^{-2}$  w funkcji  $\log f$  dla ▲,  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2017a]; ●,  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorębski i Zorębski, 2019]; - - -,  $\alpha_{klas} \cdot f^{-2}$  dla  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ ; - - -,  $\alpha_{klas} \cdot f^{-2}$  dla  $[C_2C_1im][DEP]$  w temperaturze 293,15 K

Wszystkie wyniki pomiarów fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej dla badanych cieczy jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym zestawiono w **Dodatku A** (Tablica A3) z uwzględnieniem powodów, dla których zakres pomiarowy jest węższy (zbyt duże tłumienie by zarejestrować wynik, krystalizacja) jak i wartości prędkości ultradźwięków, które udało się zmierzyć, ale nie zostały uznane za termodynamicznie poprawne (wartości zaznaczone na czerwono i przekreślone w **Tablicy A3**). Temperaturową zależność

termodynamicznej fazowej prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym opisano równaniem drugiego stopnia:

$$u_{0,1} = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot T^i . \quad (11)$$

Współczynniki  $a_i$  wielomianu dla badanych cieczy jonowych obliczone metodą najmniejszych kwadratów oraz średnie odchylenia od linii regresji ( $\delta u_{0,1}$ ) zawarto w [Dodatku A \(Tablica A4\)](#). Uzyskane wyniki przedstawiono na [Rysunku 7](#).



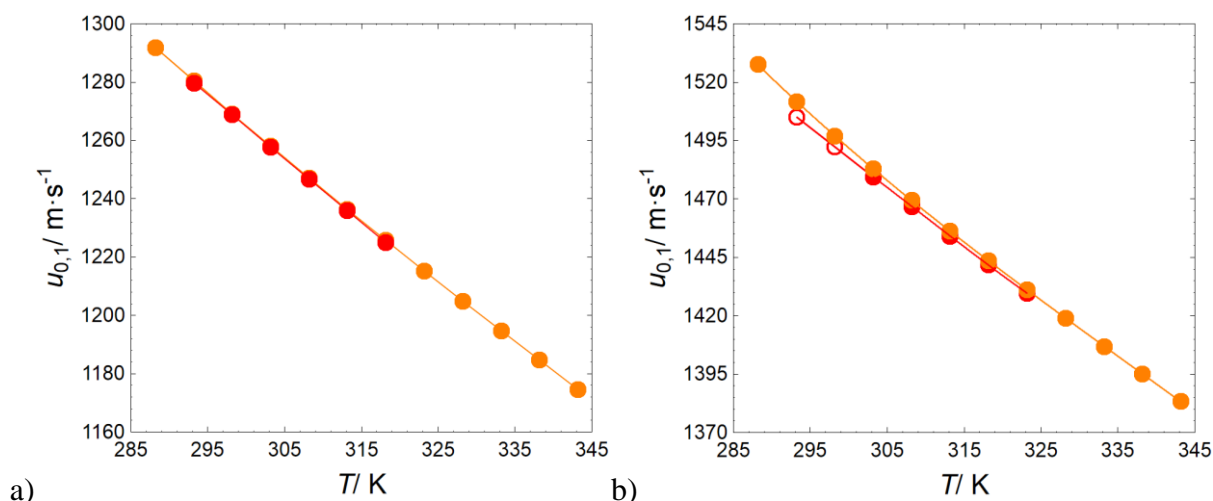
**Rysunek 7.** Fazowa prędkość ultradźwięków w funkcji temperatury w a)  $\diamond$ ,  $[C_8C_1pyr][NTf_2]$ ;  $[C_npy][NTf_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; b)  $\square$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [[Musiał i wsp., 2018](#)];  $\triangle$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [[Musiał i wsp., 2018](#)];  $\diamond$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ;  $*$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [[Dzida i wsp., 2018](#)];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [[Dzida i wsp., 2018](#)];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$  [[Musiał i wsp., 2019](#)];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4C_1im][BF_4]$  oraz d)  $\bullet$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$

### 9.1.2. Grupowa prędkość ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym

Grupową prędkość propagacji fali ultradźwiękowej zmierzono w 12 cieczach jonowych, dla których ilość próbki była niewystarczająca do pomiarów fazowej prędkości ultradźwięków. Do pomiaru fazowej prędkości ultradźwięków potrzeba około  $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ , a do pomiaru grupowej prędkości ultradźwięków przy użyciu DSA tylko  $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ . Grupową prędkość ultradźwięków zmierzono również w 12 cieczach jonowych, dla których udało się zmierzyć prędkość fazową celem porównania uzyskanych wyników. Pomiary wykonano w zakresie temperatury 293,15 – 343,15 K.

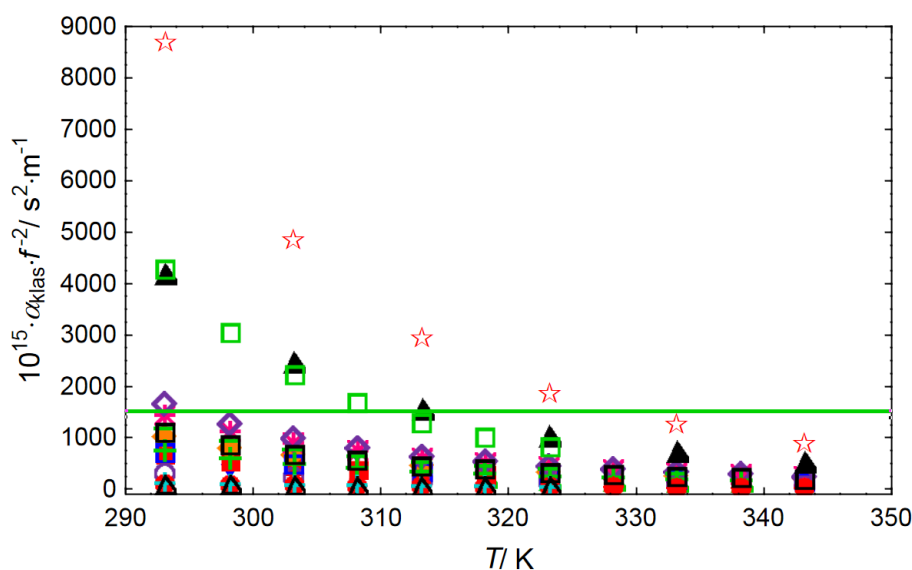
Dyspersja prędkości ultradźwięków w cieczach molekularnych występuje zazwyczaj przy częstotliwościach znacznie wyższych, niż częstotliwość rezonansowa przetworników stosowanych w przyrządach do pomiaru grupowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej. Zatem grupowa prędkość ultradźwięków w cieczach molekularnych, badana najpowszechniej dostępnym obecnie komercyjnym przyrządem (Anton Paar DSA), którego zasada działania oparta jest na metodzie czasu przejścia, może być uznana za prędkość termodynamiczną. Jednakże niektóre ciecze jonowe wykazują dyspersyjne efekty już w niskim zakresie częstotliwości [Dzida i wsp., 2017] i prędkość ultradźwięków, mimo, że możliwa do zmierzenia przyrządem DSA dzięki krótkiej drodze akustycznej ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ), nie może być uznana za prędkość termodynamiczną. Porównanie wyników grupowej prędkości ultradźwięków mierzonej komercyjnym przyrządem (Anton Paar DSA 5000 M) i fazowej prędkości ultradźwięków pozwala stwierdzić czy występuje dyspersja prędkości ultradźwięków (równanie 1). Dla przykładu uzyskane wyniki dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  zostały porównane z  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 8). W przypadku  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  od około 313,15 K prędkość ultradźwięków uzyskana z pomiarów przy pomocy DSA pokrywa się z prędkością fazową na poziomie niepewności pomiarów, czyli grupowa prędkość ultradźwięków jest prędkością termodynamiczną zgodnie z równaniem 1 (Rysunek 8a). Dla ośrodków o mniejszej lepkości i mniejszym tłumieniu grupowa i fazowa prędkość ultradźwięków pokrywa się w całym zakresie temperatury, tak jak w wybranym  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 8b). Na tej podstawie można wnioskować, że w określonym przedziale temperatury dyspersja prędkości ultradźwięków w  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  nie występuje, co potwierdzają pomiary absorpcji [Zorębski i wsp., 2017a]. Porównano również odpowiednie prędkości ultradźwięków (fazową i mierzoną przy pomocy DSA) w  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  ( $n = 2, 4, 6$ ),  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_n\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  (Tablica A3 w Dodatku A), gdzie nie zaobserwowano dyspersji prędkości

ultradźwięków (na podstawie tego porównania) w badanym przedziale temperatury oraz dla  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ , gdzie obie prędkości ultradźwięków pokrywają się poczynając od 298,15 K.



**Rysunek 8.** Temperaturowa zależność a) prędkości ultradźwięków w  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  (fazowa prędkość ultradźwięków z [Zorębski i wsp., 2016a]) i b) prędkości ultradźwięków w  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$ ; ●, grupowa prędkość ultradźwięków mierzona metodą czasu przejścia (DSA, 3 MHz); (○, ●), fazowa prędkość ultradźwięków mierzona metodą otwartej pętli elektroakustycznej (odpowiednio 2,70 i 2,75 MHz)

Dla pozostałych cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań, w których zmierzono prędkość przy pomocy DSA pod ciśnieniem atmosferycznym (Tablica A3 w dodatku A), a dla których nie było możliwości porównania tej prędkości z prędkością fazową ze względu na zbyt małą ilość odczynnika, zbadano występowanie dyspersji prędkości ultradźwięków opierając się na wynikach absorpcji klasycznej i wynikach dyspersji uzyskanych dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  [Zorębski i Zorębski, 2019], gdzie prędkość fazowa pokrywa się z prędkością grupową od 313,15 K (Rysunek 8b). Biorąc pod uwagę, że odchylenia od liniowości temperaturowej zależności prędkości propagacji fali ultradźwiękowej również można traktować jako przesłankę występowania dyspersji prędkości ultradźwięków [Dzida i wsp., 2017], ten warunek również sprawdzono. Wszystkie uzyskane prędkości ultradźwięków, dla których uzyskana absorpcja klasyczna znajduje się na Rysunku 9 pod wyznaczoną graniczną (zieloną) linią nie wykazują odchylenia od liniowości.



**Rysunek 9.** Absorpcja klasyczna pod ciśnieniem atmosferycznym dla: ☆, [C<sub>10</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] [lepkość z Seddon i wsp., 2002]; ▲, [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] [lepkość z Seddon i wsp., 2002]; □, [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP] [lepkość - badania własne]; ◇, [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] [lepkość z Seoane i wsp., 2012]; \*, [C<sub>8</sub>py][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Yunus i wsp., 2010]; □, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Musiał i wsp., 2018]; −, [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Jin i wsp., 2008]; +, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Harris i Woolf, 2011]; ◆, [C<sub>6</sub>py][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Liu i wsp., 2011]; +, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>py][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Oliveira i wsp., 2010]; □, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] [lepkość z Seddon i wsp., 2002]; □, [C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Makino i wsp., 2008]; ■, [C<sub>4</sub>py][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Yunus i wsp., 2010]; ▲, [C<sub>3</sub>py][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z Liu i wsp., 2011]; ▼, [C<sub>2</sub>py][NTf<sub>2</sub>] [lepkość z González i wsp., 2015]; ○, [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] [lepkość z Seddon i wsp., 2002]; △, [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][SCN] [lepkość - badania własne]; ●, [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][N(CN)<sub>2</sub>] [lepkość z Larriba i wsp., 2013]; +, [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C(CN)<sub>3</sub>] [lepkość z Larriba i wsp., 2013]

Jak pokazano w **rozdziale 3.5 i podrozdziale 9.1.1**, prędkość ultradźwięków można uznać za wielkość termodynamiczną, gdy nie ma dyspersji prędkości ultradźwięków i gdy ośrodek charakteryzuje odpowiednio mała absorpcja ( $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$ ). Do obliczeń użyto absorpcji doświadczalnej dla [C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] [Zorębski i wsp., 2017a], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] [Zorębski i wsp., 2017a] oraz dla [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP] [Zorębski i Zorębski, 2019], a dla pozostałych cieczy jonowych użyto absorpcji wyznaczonej w oparciu o wartości absorpcji klasycznej  $\alpha = 2 \cdot \alpha_{\text{klas}}$  ( $(\alpha_{\text{klas}} \cdot 2) \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$ ). Na podstawie ustalonej granicy na poziomie 0,001 oraz biorąc pod uwagę możliwość wystąpienia dyspersji prędkości ultradźwięków, do dalszych analiz użyto zawężonych zakresów temperatury w przypadku następujących cieczy jonowych: [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] (303,15–343,15 K); [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>pyr][NTf<sub>2</sub>] (313,15–343,15 K); [C<sub>8</sub>py][NTf<sub>2</sub>] (298,15–343,15 K); [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] (303,15–343,15 K);

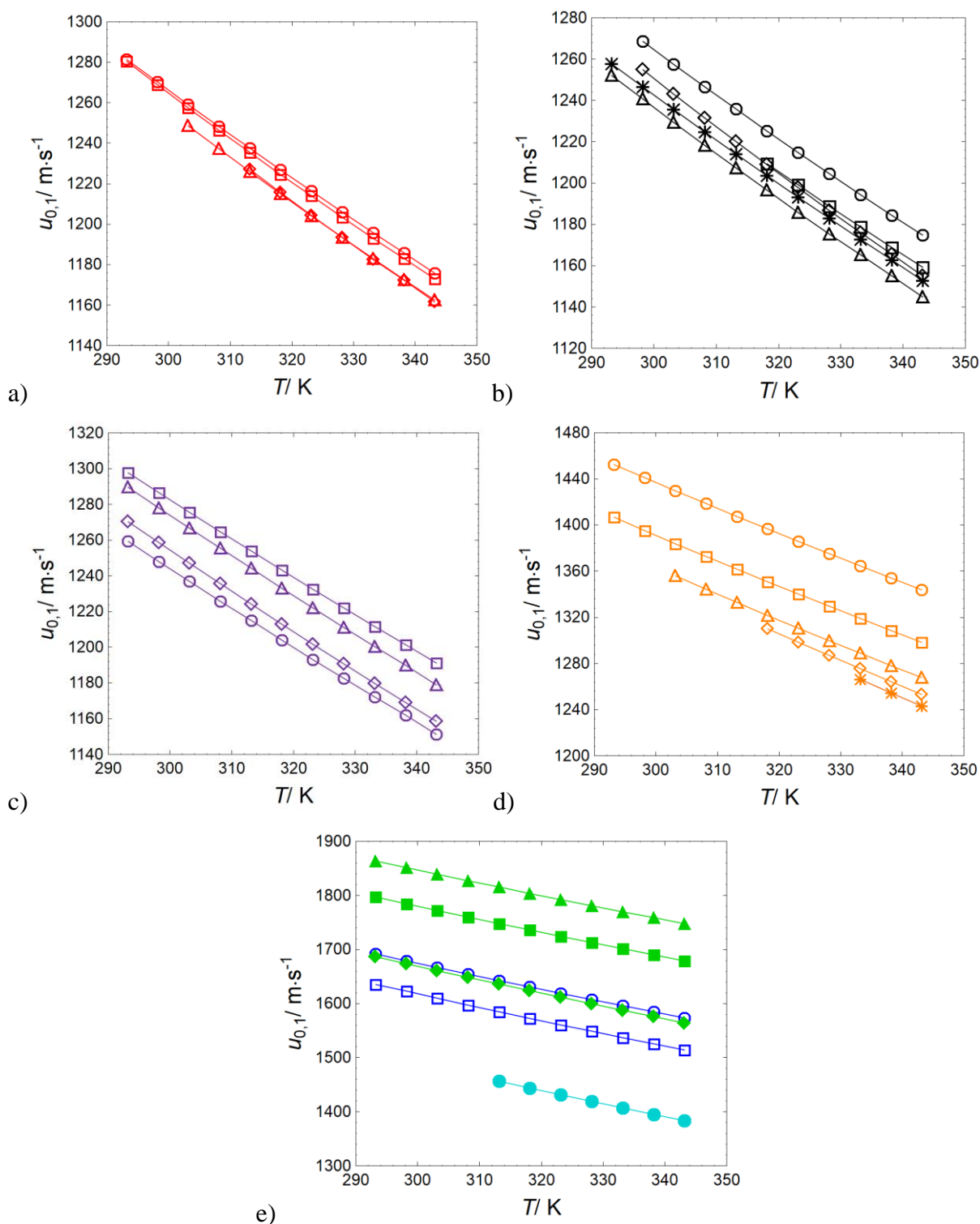
[C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] (318,15–343,15 K); [C<sub>10</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] (333,15–343,15 K); [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP] (313,15–343,15 K).

Wyniki pomiarów grupowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w badanych cieczach jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym przedstawiono w [Dodatku A \(Tablica A3\)](#) z uwzględnieniem zmierzonych, ale odrzuconych wyników. Uzyskaną termodynamiczną prędkość ultradźwięków przedstawiono na [Rysunku 10](#). Temperaturową zależność termodynamicznej grupowej prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym opisano [równaniem 11](#), a współczynniki  $a_i$  wielomianu dla badanych cieczy jonowych obliczone metodą najmniejszych kwadratów oraz średnie odchylenia od linii regresji ( $\delta u_{0,1}$ ) zawarto w [Dodatku A \(Tablica A4\)](#).

#### **Porównanie uzyskanych wyników prędkości ultradźwięków z danymi literaturowymi.**

Dla 15 cieczy jonowych nie znaleziono danych prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym do porównań. Dodatkowo dla [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc] oraz [C<sub>4</sub>py][NTf<sub>2</sub>] w literaturze przedmiotu znajduje się tylko po jednym zestawie danych prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskana zgodność prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym z literaturą jest dobra. Najlepszą zgodność uzyskano dla [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>py][NTf<sub>2</sub>], gdzie odchylenia mieszczą się w przedziale –0,06% [[Seoane i wsp., 2012](#)] ÷ 0,02% [[Seoane i wsp., 2012](#)] ([Rysunek B12 w Dodatku B](#)) przy średnim absolutnym odchyleniu względnym *AARD*, które w obu przypadkach nie przekraczają 0,03%. Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc] z odchyleniami w granicach –0,58% (308,15 K) ÷ –0,39% (323,15 K) [[Araujo i wsp., 2013](#)] ([Rysunek B49 w Dodatku B](#)). Szczegółowa analiza dla pozostałych cieczy jonowych znajduje się w [Dodatku B](#).



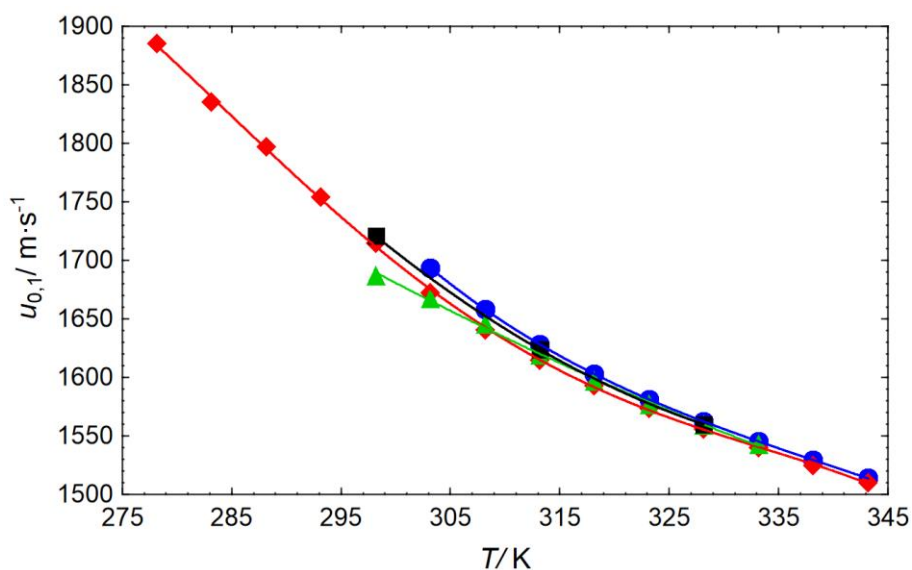


**Rysunek 10.** Grupowa prędkość ultradźwięków w funkcji temperatury w a)  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[C_npy][NTf_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ;  $\bigcirc$ ,  $[C_4C_1py][NTf_2]$ ; d)  $[C_nC_1im][TFO]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ;  $*$ ,  $n = 10$ ; oraz e)  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ ;  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacklozenge$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\bullet$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorebski i wsp., 2018]

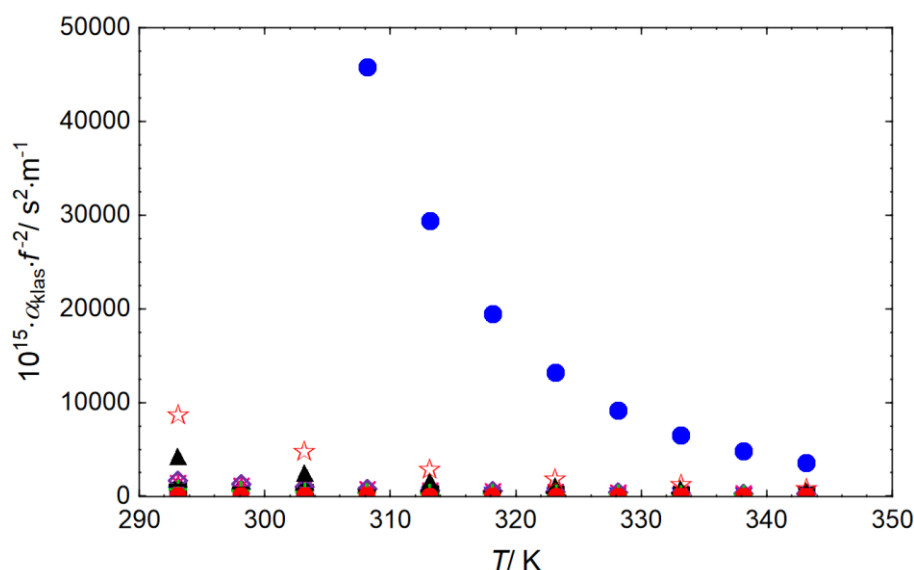


### 9.1.3. Chlorek 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy jako przykład cieczy, która uwydatnia ograniczenia pomiarów prędkości ultradźwięków

Dyspersja prędkości ultradźwięków w chlorku 1-oktylo-3-metyloimidazoliowym jest tak duża, że efekt ten można zauważyć w zależności prędkości ultradźwięków od temperatury  $u_{0,1}(T)$  mierzonej przyrządem Anton Paar DSA zarówno w przypadku wyników uzyskanych w niniejszej pracy jak i wyników dostępnych w literaturze [González i wsp., 2006; Singh i Kumar, 2009; AlTuwaim i wsp., 2014] (Rysunek 11). Uzyskane wartości absorpcji klasycznej w przypadku  $[C_8C_1im]Cl$  są tak wysokie (Rysunek 12), że uzyskanie termodynamicznych wartości prędkości ultradźwięków w badanym zakresie pomiarowym nie jest możliwe. Jest to związane z bardzo dużą lepkością chlorku 1-oktylo-3-metyloimidazoliowego wynoszącą 7,969 Pa·s (przy zawartości 1651 ppm wody) w temperaturze 308,15 K. Obliczona absorpcja klasyczna dla następnego w kolejności  $[C_{10}C_1im][TFO]$  stanowi zaledwie 10 ÷ 25% wartości uzyskanych dla  $[C_8C_1im]Cl$  w zakresie temperatury od 308,15 do 343,15 K.



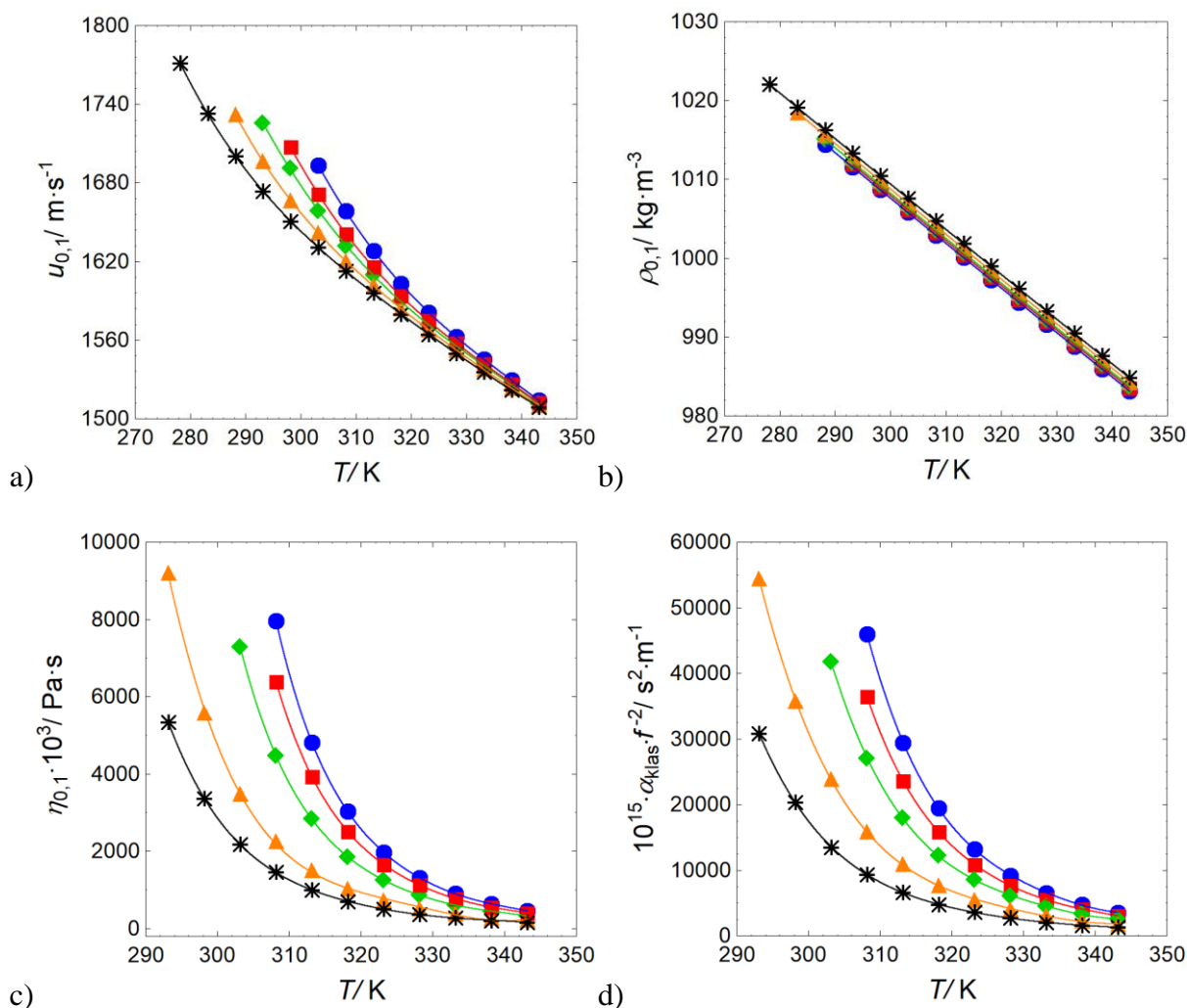
**Rysunek 11.** Porównanie prędkości ultradźwięków w  $[C_8C_1im]Cl$  opublikowanych przez ■ – González i wsp. [González i wsp., 2006] (zawartość wody < 500 ppm); ♦ – Singha i Kumara [Singh i Kumar, 2009] (zawartość wody < 200 ppm); ▲ – AlTuwaima i wsp. [AlTuwaim i wsp., 2014] (zawartość wody < 1000 ppm) z wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy – ● (zawartość wody = 1651 ppm)



**Rysunek 12.** Porównanie uzyskanych wyników absorpcji klasycznej dla  $\bullet$ ,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  (zawartość wody = 1651 ppm) z wynikami uzyskanymi dla pozostałych cieczy jonowych (oznaczenia takie jak pod [Rysunkiem 9](#))

W  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  zawierającym 1651 ppm wody udało się zmierzyć prędkości ultradźwięków poczynając od temperatury 303,15 K. Ze względu na duże tłumienie była to minimalna temperatura przy której na urządzeniu nie pojawiał się komunikat informujący o niepewnym napełnieniu (według deklaracji producenta czujniki informujące o niepewnym napełnieniu działają poprawnie do 3 Pa·s) lub braku oscylacji. Wyniki w zbliżonym zakresie temperatury (od 298,15 K) opublikowali González i wsp. [[González i wsp., 2006](#)] oraz AlTuwaim i wsp. [[AlTuwaim i wsp., 2014](#)]. Zależność  $u_{0,1}(T)$  uzyskana w tej pracy jest najbardziej zbliżona w całym zakresie temperatury do zależności uzyskanej przez González i wsp. [[González i wsp., 2006](#)]. Z drugiej strony Singh i Kumar [[Singh i Kumar, 2009](#)] opublikowali wyniki od 278,15 K na tym samym urządzeniu co użyte w niniejszej pracy (Anton Paar DSA). Zaobserwowane różnice mogą wynikać z różnej zawartości wody co sugerowała Dzida i wsp. [[Dzida i wsp., 2017](#)]. Postanowiono zatem sprawdzić z czego wynikają zarówno różne zakresy pomiarowe jak i różny przebieg temperaturowych zależności prędkości ultradźwięków. W tym celu wykonane zostały pomiary prędkości ultradźwięków, gęstości, lepkości oraz obliczono absorpcję klasyczną dla pięciu mieszanin chlorku 1-oktylo-3-metyloimidazoliowego z wodą ( $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}(1)+\text{H}_2\text{O}(2)$ ) o ułamku molowym wody  $x_2$  nieprzekraczającym wartości 0,2718. Mieszaniny zostały sporządzone wagowo stosując odgazowaną wodę redestylowaną o przewodnictwie właściwym  $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  z wykorzystaniem wagi Sartorius Cubis MSA225S (o niepewności pomiaru  $1 \cdot 10^{-7} \text{ kg}$ ).

Uzyskane wyniki prędkości ultradźwięków, gęstości oraz lepkości zebrano w [Tablicy A5](#) w [Dodatku A](#) i zilustrowano na [Rysunku 13](#) odpowiednio [a](#), [b](#) oraz [c](#). Prędkość ultradźwięków oraz lepkość maleją ze wzrostem zawartości wody, natomiast gęstość nieznacznie rośnie. W temperaturze 308,15 K lepkość maleje o 81,6%, to jest z wartości 7,969 Pa·s dla mieszaniny o ułamku molowym wody  $x_2 = 0,0215$  do wartości wynoszącej 1,462 Pa·s dla mieszaniny o ułamku molowym wody  $x_2 = 0,2718$  ([Tablica A5](#) w [Dodatku A](#)). Prędkość ultradźwięków w roztworach o podobnej zawartości wody jak w przypadku lepkości ( $x_2 = 0,0207$  oraz  $x_2 = 0,2669$ ) i w tej samej temperaturze maleje o 2,8%, jednocześnie gęstość rośnie o 0,2%. Ze względu na coraz mniejszą lepkość ([Rysunek 13c](#)) i absorpcję klasyczną ([Rysunek 13d](#)), ze wzrostem zawartości wody (a tym samym zmniejszeniem tłumienia) możliwy zakres pomiarowy prędkości ultradźwięków się zwiększa ([Rysunek 13a](#)), co nie zmienia faktu, że nawet dla mieszaniny o największej zawartości wody otrzymane prędkości ultradźwięków w całym zakresie pomiarów nie są prędkościami poprawnymi termodynamicznie. Tłumienie jest tak duże, że pomiar fazowej prędkości ultradźwięków metodą otwartej pętli elektroakustycznej, przyrządami dostępnymi w Zakładzie Chemii Fizycznej nie był możliwy. Podsumowując, pomimo formalnej możliwości wykonania pomiarów prędkości ultradźwięków komercyjnym przyrządem Anton Paar DSA 5000 M, uzyskane wyniki nie są wiarygodne i nie można ich używać do dalszych obliczeń, bo ich sens jest niejasny. Nie są to na pewno wartości, które można by uznać za poprawne termodynamicznie wartości prędkości, zatem takie pomiary wprowadzają tylko zamieszanie.



**Rysunek 13.** Temperaturowa zależność a) prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w mieszaninach  $[C_8C_{1im}]Cl(1)+H_2O(2)$  o ułamku molowym wody ( $x_2$ ): ●, 0,0207 (1651 ppm); ■, 0,0587; ◆, 0,1032; ▲, 0,1834; \*, 0,2669, b) gęstości mieszanin  $[C_8C_{1im}]Cl(1)+H_2O(2)$  o ułamku molowym wody ( $x_2$ ): ●, 0,0207; ■, 0,0587; ◆, 0,1032; ▲, 0,1834; \*, 0,2669, c) lepkości dynamicznej mieszanin  $[C_8C_{1im}]Cl(1)+H_2O(2)$  dla  $x_2$ : ●, 0,0215; ■, 0,0525; ◆, 0,1030; ▲, 0,1898; \*, 0,2718 oraz d) absorpcji klasycznej mieszanin  $[C_8C_{1im}]Cl(1)+H_2O(2)$  o ułamku molowym wody ( $x_2$ ): ●, 0,0207; ■, 0,0587; ◆, 0,1032; ▲, 0,1834; \*, 0,2669

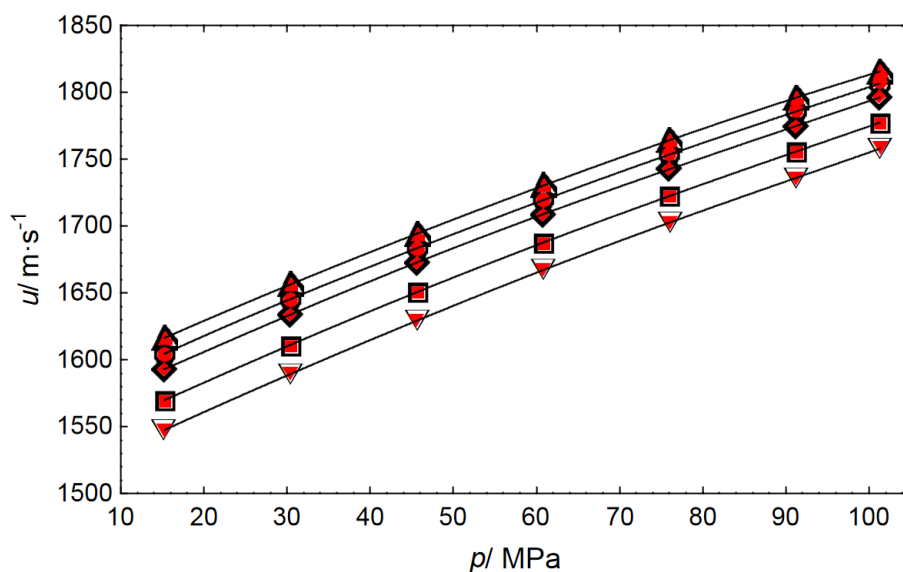
#### 9.1.4. Warunki pomiaru fazowej prędkości ultradźwięków pod wysokim ciśnieniem

Przedstawione jak dotąd wyniki i ustalone zakresy temperatury dotyczyły tylko i wyłącznie ciśnienia atmosferycznego. W przypadku badań wysokociśnieniowych zadanie jest trudniejsze, ponieważ jak dotąd nie było w literaturze żadnych danych na temat wpływu ciśnienia na dyspersję prędkości czy tłumienie fal ultradźwiękowych przez ciecze jonowe. W niniejszej pracy po raz pierwszy na świecie zmierzono bezpośrednio prędkość ultradźwięków przy dwóch częstotliwościach (1,95 oraz 6,25 MHz) w funkcji ciśnienia.

Pomiary te nie są jednak zawsze możliwe ze względu na ograniczenia aparaturowe, co wyjaśniono w części dotyczącej **dyspersji prędkości ultradźwięków pod wysokimi ciśnieniami**.

Do analizy tłumienia fal ultradźwiękowych przez ciecze jonowe wykorzystano oszacowaną absorpcję klasyczną pod wysokimi ciśnieniami w oparciu o wysokociśnieniowe dane prędkości propagacji fali ultradźwiękowej, gęstości oraz lepkości (zarówno te literaturowe [[Harris i wsp., 2007a](#); [Gaciño i wsp., 2012, 2013](#); [Harris i Woolf, 2011](#)] oraz przewidywane ze zmierzonego przewodnictwa właściwego pod wysokimi ciśnieniami). Uzyskane wyniki porównano z oszacowaną absorpcją klasyczną dla gliceryny (obliczone z wysokociśnieniowych danych prędkości ultradźwięków i gęstości [[Khelladi i wsp., 2009](#)] oraz lepkości [[Cook i wsp., 1994](#)]), która znajduje się w grupie związków silnie zasocjowanych, dla których, podobnie jak dla cieczy jonowych,  $\alpha/\alpha_{\text{klas}} \approx 2$  oraz  $d(\alpha \cdot f^{-2})/dT < 0$ ) [[Zorębski i wsp., 2017a](#)].

**Dyspersja prędkości ultradźwięków pod wysokimi ciśnieniami.** Jak wspomniano w niniejszej pracy zmierzono bezpośrednio prędkość ultradźwięków przy dwóch częstotliwościach (1,95 oraz 6,25 MHz) w funkcji ciśnienia. Pomiary te były tylko możliwe dla cieczy o małym bądź średnim tłumieniu i wykonano je dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ . W żadnym przypadku zmierzone prędkości ultradźwięków przy dwóch  $f$  nie różnią się o więcej niż  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (niepewność pomiaru prędkości ultradźwięków wynosi  $\pm 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w obszarze wysokich ciśnień, niepewność rozszerzona ( $k = 2$ , przedział ufności 0,95) została oszacowana na poziomie:  $U(u) = 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), co jest jednoznaczne z brakiem dyspersji prędkości ultradźwięków (w tym zakresie). Przykładowe rezultaty dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  pokazano na [Rysunku 14](#). Warto jednak pamiętać, iż różnica częstotliwości jest relatywnie mała i wyciągnię dalej idących wniosków jest niemożliwe. W przypadku bardzo tłumiących cieczy takich jak przykładowo  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  czy  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ , amplituda impulsu przy obecnej drodze akustycznej (rzędu  $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ) jest zbyt mała, aby zmierzyć prędkość ultradźwięków przy częstotliwości 6,25 MHz.



**Rysunek 14.** Prędkość ultradźwięków w  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  w funkcji ciśnienia w temperaturach: ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ), 293,15 K; ( $\circ$ ,  $\bullet$ ), 298,15 K; ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ), 303,15 K; ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ), 313,15 K; ( $\nabla$ ,  $\blacktriangledown$ ), 323,15 K odpowiednio dla częstotliwości 1,95 MHz (puste czarne znaczniki) oraz 6,25 MHz (pełne czerwone znaczniki)

**Wyznaczanie lepkości pod wysokimi ciśnieniami z przewodnictwa molowego w funkcji ciśnienia.** W przypadku wysokociśnieniowych lepkości dostępna baza danych dla cieczy jonowych jest bardzo ograniczona (Tablica 4) i nie ma ośrodków w Polsce, które mają na swoim wyposażeniu urządzenia do takich pomiarów. Istnieje jednak możliwość wysokociśnieniowych pomiarów przewodnictwa właściwego,  $\sigma$  (w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach), które umożliwiają wyznaczenie lepkości w funkcji ciśnienia dzięki wykorzystaniu założeń wynikających z reguły Waldena, która wiąże ze sobą lepkość dynamiczną i przewodnictwo molowe (obliczone z przewodnictwa właściwego,  $\Lambda = \sigma M / \rho$ ). Dla cieczy jonowych częściej stosowana jest postać reguły Waldena z wprowadzonym wykładnikiem  $t$  [Schreiner i wsp., 2010]:

$$\Lambda \propto \left( \frac{1}{\eta} \right)^t, \quad (12)$$

$$\Lambda \eta^t = C, \quad (13)$$

gdzie:

$\eta$  – lepkość dynamiczna,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$

$\Lambda$  – przewodnictwo molowe,  $\text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

$C$  – stała.

Znając przewodnictwo molowe i lepkość dynamiczną w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym oraz logarytmując [równanie 13](#) otrzymuje się następujące równanie:

$$\log(\Lambda_{0,1}(p_0, T)) = t \cdot (-\log(\eta_{0,1}(p_0, T))) + \log C, \quad (14)$$

gdzie:

$\eta_{0,1}$  – lepkość dynamiczna pod ciśnieniem  $p_0 = 0,1$  MPa

$\Lambda_{0,1}$  – przewodnictwo molowe pod ciśnieniem  $p_0 = 0,1$  MPa.

Obliczone parametry  $t$  i  $\log C$  [równania 14](#) pozwalają na obliczenie lepkości z przewodnictwa, które jest zazwyczaj wielkością łatwiej i szybciej mierzalną w porównaniu do lepkości. Przyjmując, że stała  $t$  jest taka sama w zakresie temperatury 273,15 – 353,15 K i ciśnienia do 250 MPa zgodnie z założeniami sprawdzonymi doświadczalnie przez Kanakubo i wsp. [[Kanakubo i wsp., 2015](#)] i generując równanie dla zmiennych  $T$  i  $p$  otrzymuje się:

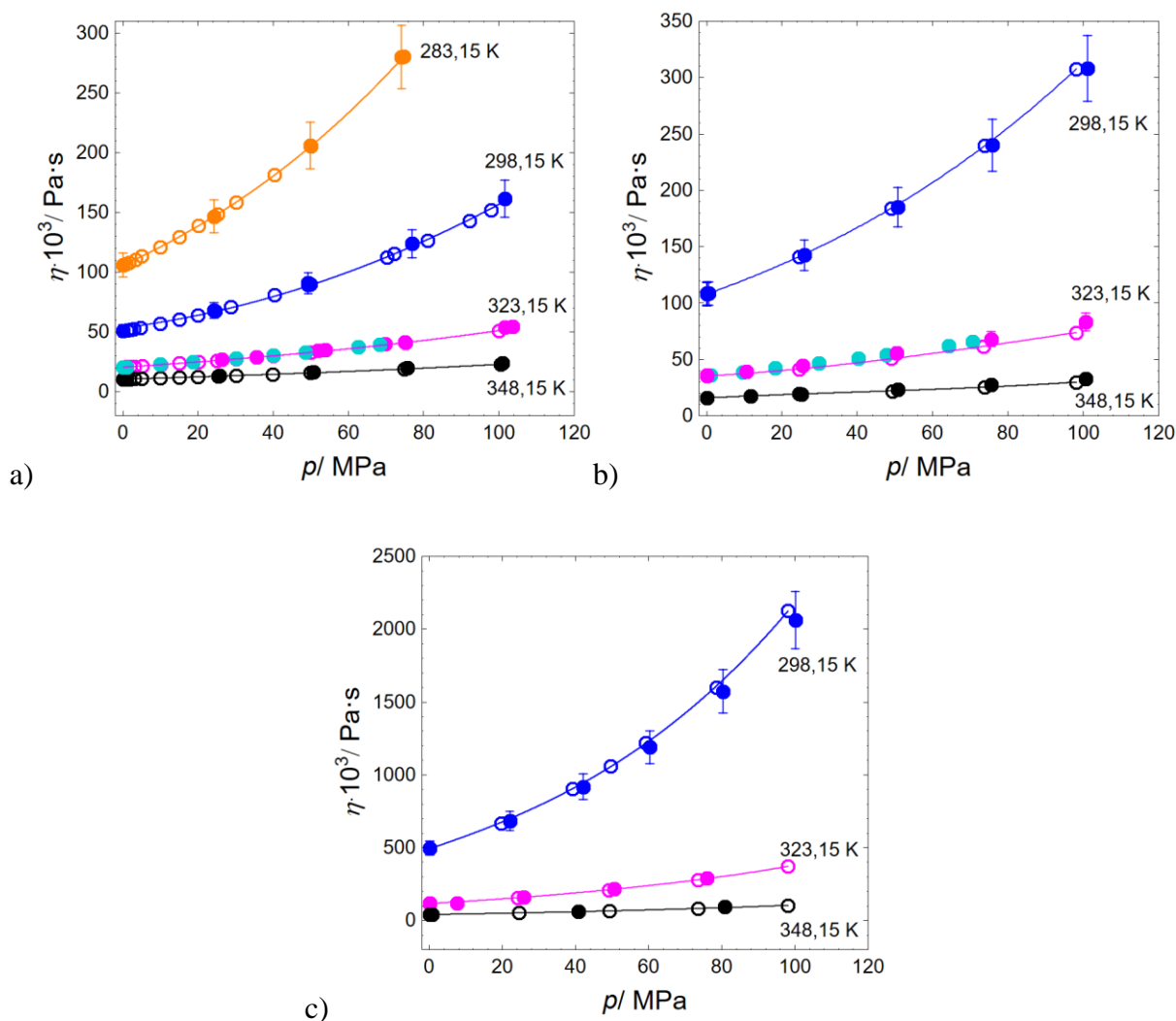
$$\log(\Lambda(p, T)) = t \cdot (-\log(\eta(p, T))) + \log C, \quad (15)$$

znając  $t$  i  $\log C$  obliczone pod ciśnieniem atmosferycznym ([równanie 14](#)) oraz przewodnictwo molowe w funkcji ciśnienia można otrzymać lepkość w funkcji ciśnienia i temperatury:

$$\log(\eta(p, T)) = t^{-1} \cdot (-\log(\Lambda(p, T))) + \log C \cdot t^{-1}. \quad (16)$$

Przed rozpoczęciem pomiarów przewodnictwa sprawdzono poprawność założeń w zakresie ciśnienia do 100 MPa na podstawie dostępnych danych literaturowych przewodnictwa molowego i lepkości w funkcji temperatury i ciśnienia poprzez porównanie przewidzianych lepkości z przewodnictwa molowego ([równania 12–16](#)) z eksperymentalnymi danymi lepkości. Przeanalizowano wyniki dla trzech cieczy jonowych o różnych lepkościach pod ciśnieniem atmosferycznym:  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $\eta_{0,1} = 51,03 \cdot 10^{-3}$  Pa·s dla  $T = 298,15$  K [[Harris i wsp., 2007b](#)]),  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  ( $\eta_{0,1} = 108 \cdot 10^{-3}$  Pa·s dla  $T = 298,15$  K [[Harris i wsp., 2007a](#)]) oraz  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  ( $\eta_{0,1} = 496 \cdot 10^{-3}$  Pa·s dla  $T = 298,15$  K [[Harris i wsp., 2007b](#)]). Uzyskana zgodność wartości przewidywanych i eksperymentalnych jest bardzo dobra ([Rysunek 15](#)) w szczególności dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ , gdzie różnice nie przekraczają 2%. Dla  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  różnica między przewidzianymi lepkościami, a danymi eksperymentalnymi nie przekracza 5%.





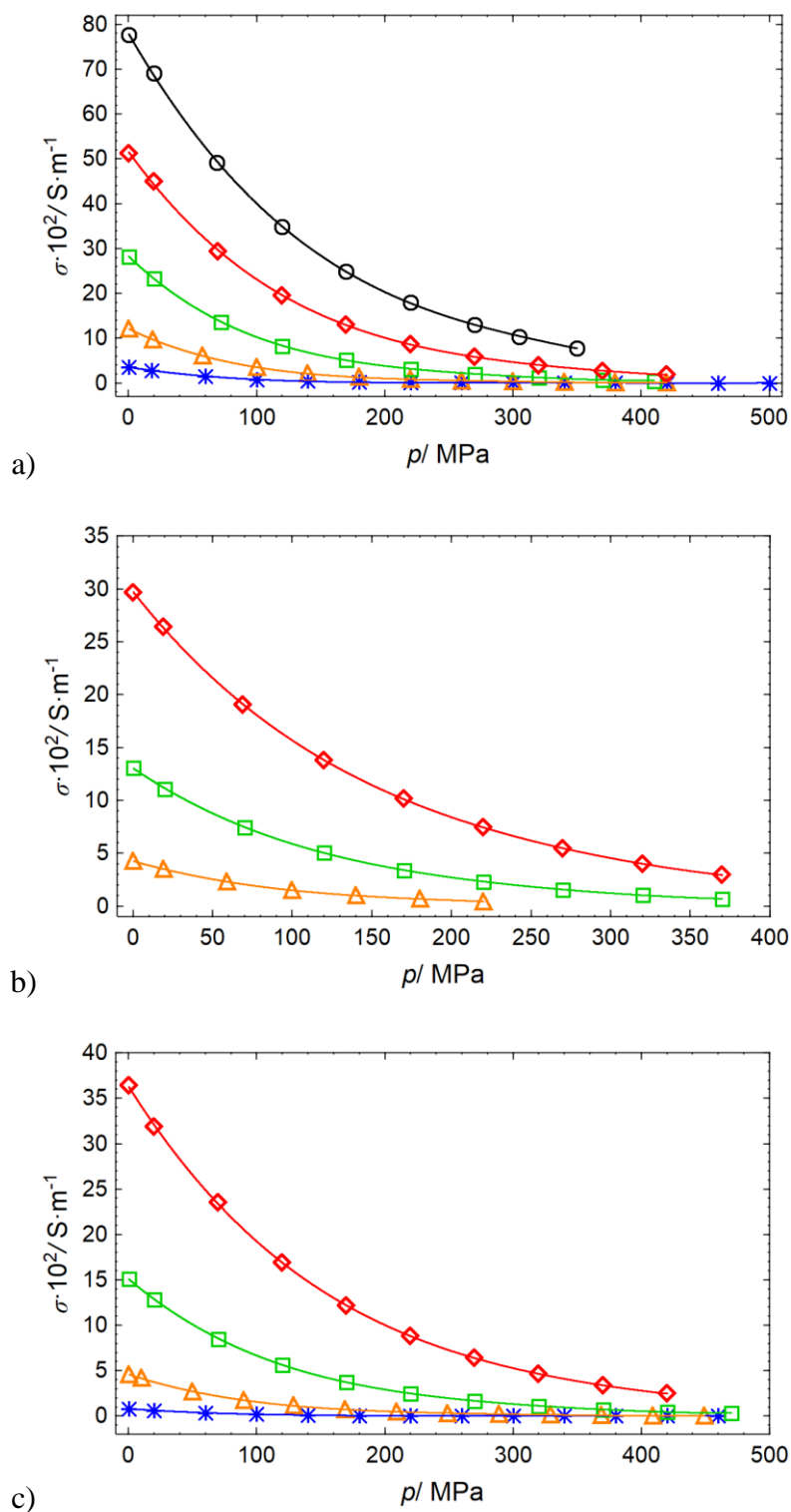
**Rysunek 15.** Porównanie lepkości eksperymentalnej a)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Harris i wsp., 2007b; Atilhan i wsp., 2013] (●) z lepkością przewidzianą z przewodnictwa molowego (○) [Kanakubo i wsp., 2015], b)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  [Harris i wsp., 2007a; Atilhan i wsp., 2013] (●) z lepkością przewidzianą z przewodnictwa molowego (○) [Harris i wsp., 2008], c)  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  [Harris i wsp., 2007b] (●) z lepkością przewidzianą z przewodnictwa (○) [Harris i wsp., 2008]

Uzyskane porównania pokazały, że na podstawie wyników przewodnictwa molowego można uzyskać wiarygodne dane lepkości w funkcji ciśnienia, które można następnie wykorzystać do obliczenia absorpcji klasycznej pod wysokimi ciśnieniami.

Do badań przewodnictwa właściwego, wybrano dwie ciecz jonowe o największej lepkości:  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  oraz jedną o średniej lepkości:  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , biorąc pod uwagę tylko te ciecz jonowe, w których zmierzono prędkość ultradźwięków w funkcji ciśnienia i temperatury (Tablica 7). Przewodnictwo właściwe zmierzono w zakresie



temperatury od 273,2 do 353,2 K i ciśnienia od 0,1 do 500 MPa, a wyniki przedstawiono na Rysunku 16 oraz w Dodatku A (Tablica A6).



**Rysunek 16.** Przewodnictwo właściwe a)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , b)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  oraz c)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  w funkcji ciśnienia w temperaturach:  $\bigcirc$ , 353,2 K;  $\blacklozenge$ , 333,2 K;  $\square$ , 313,2 K;  $\triangle$ , 293,2 K;  $*$ , 273,2 K

Uzyskane wyniki przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury i ciśnienia przeliczono na przewodnictwo molowe i opisano wykorzystując równanie Suna [Sun i wsp., 1988], które dotąd stosowane było do opisu prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia:

$$p - p_0 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=0}^2 w_{ij} (\log \Lambda - \log \Lambda_{0,1})^i T^j, \quad (17)$$

gdzie:

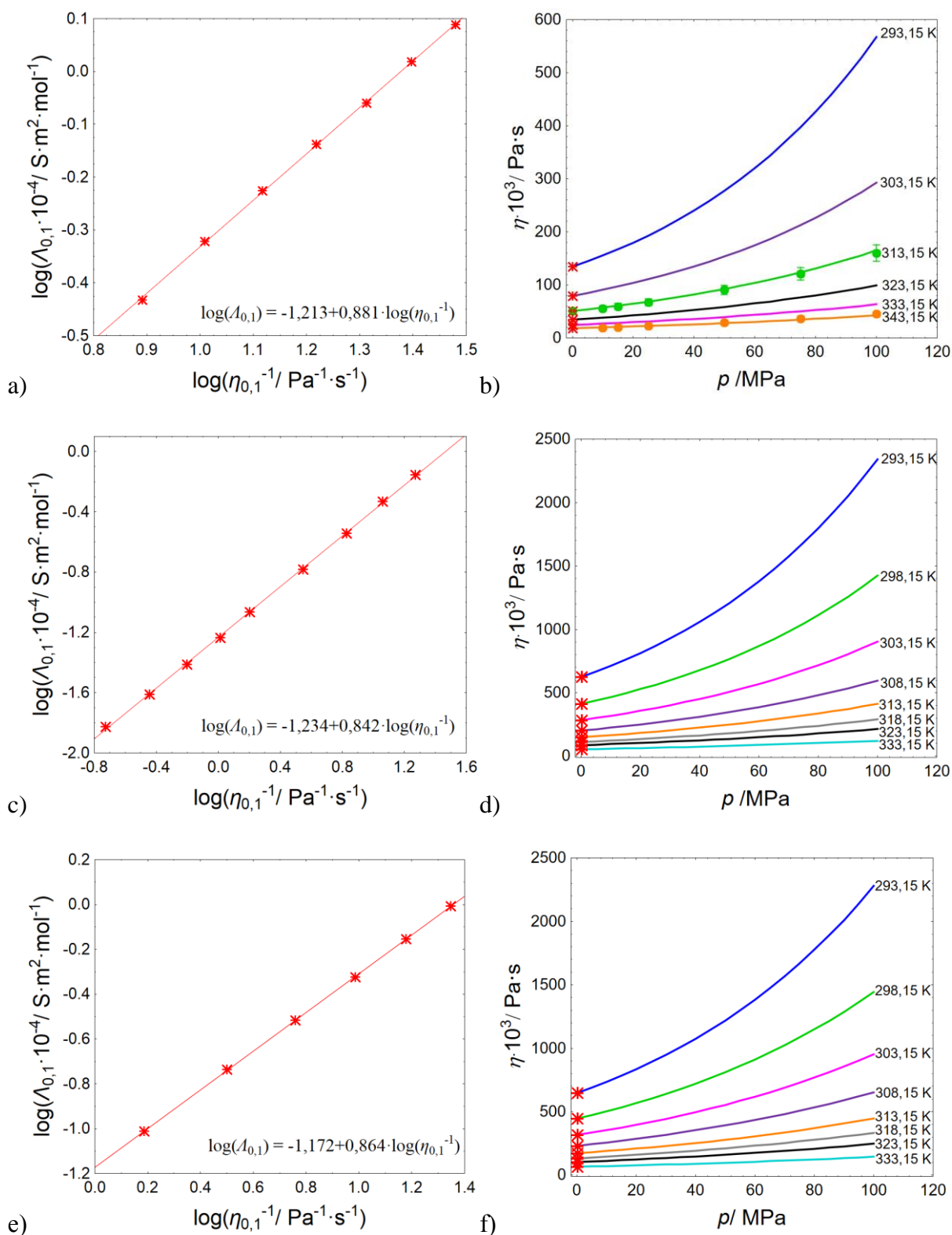
$w_{ij}$  – parametry dopasowania

$\Lambda$ ,  $\Lambda_{0,1}$  – przewodnictwo molowe odpowiednio dla  $p > 0,1$  MPa i dla  $p_0 = 0,1$  MPa.

Parametry dopasowania  $w_{ij}$  opisującego zależność przewodnictwa molowego od ciśnienia i temperatury razem z odchyleniem standardowym  $\delta \log \Lambda$  znajdują się w [Tablicy A7](#) w [Dodatku A](#).

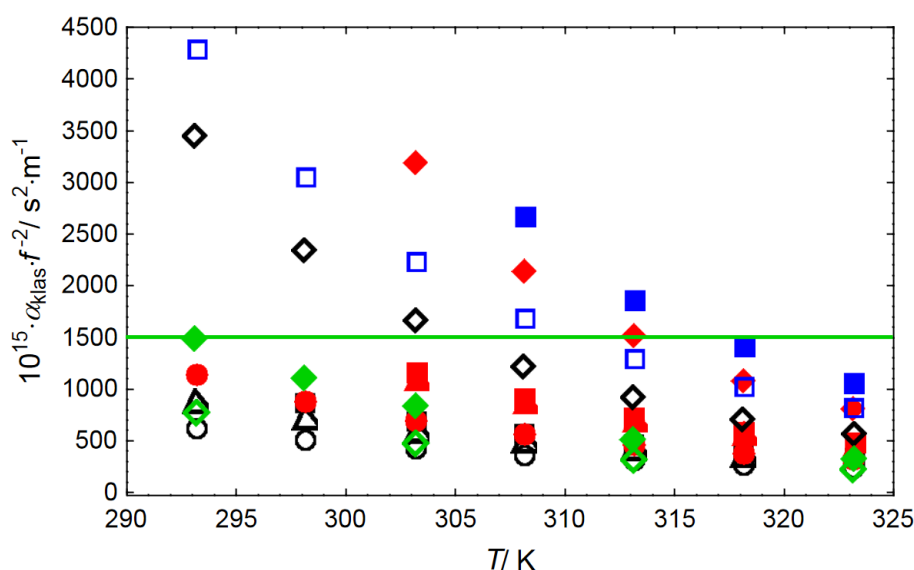
Na podstawie uzyskanych wyników przewodnictwa w funkcji temperatury i ciśnienia oraz lepkości pod ciśnieniem atmosferycznym korzystając z [równań 12–16](#) wygenerowano lepkości w zakresie temperatury od 293,15 do 343,15 K i ciśnienia do 100 MPa ([Rysunek 17](#)). W przypadku  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  porównano przewidywane lepkości z dostępnymi danymi wysokociśnieniowych lepkości [[Gaciño i wsp., 2013](#)], a otrzymana zgodność wyników jest bardzo dobra różnica nie przekracza 2% ([Rysunek 17b](#)).

**Absorpcja klasyczna pod wysokimi ciśnieniami.** Absorpcję klasyczną pod wysokim ciśnieniem obliczono dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  ([Rysunek 18](#)). Wzrost absorpcji klasycznej przy wzroście ciśnienia do 100 MPa wynosi 40–50% w temperaturze 313,15 K. W przypadku gliceryny wzrost absorpcji klasycznej w takich samych warunkach wynosi 30% (obliczone z wysokociśnieniowych danych prędkości ultradźwięków i gęstości [[Khelladi i wsp., 2009](#)] oraz lepkości [[Cook i wsp., 1994](#)]). Bazując na uzyskanych wynikach, za graniczny przypadek uznano  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ , dla którego zmierzono prędkość ultradźwięków pod wysokimi ciśnieniami przy dwóch częstotliwościach 1,95 oraz 6,25 MHz i w temperaturze 293,15 K stwierdzono, że nie pojawia się jeszcze dyspersja prędkości ultradźwięków zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym jak i pod wysokimi ciśnieniami i spełniony jest warunek  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$ .



**Rysunek 17.** Graficzne przedstawiona reguła Waldena oraz przewidziane lepkości odpowiednio dla: a), b)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (●, ● lepkości eksperymentalne opublikowane przez Gaciño i wsp. [Gaciño i wsp., 2013]), c), d)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  oraz e), f)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$

Granice zilustrowano w sposób graficzny linią oddzielającą zakresy temperatury, w których uzyskane prędkości są poprawne termodynamicznie (pod zieloną kreską) i zakresy temperatury, co do których nie ma pewności, że uzyskane prędkości ultradźwięków można zastosować do równania Newtona-Laplace’a (nad zieloną kreską) (**Rysunek 18**). Uzyskane wyniki pozwalają szacować warunki eksperymentu dla pozostałych cieczy jonowych i tak np. absorpcja klasyczna pod ciśnieniem 100 MPa dla  $[C_4C_1\text{pip}][NTf_2]$  mieścić się będzie poniżej  $1500 \cdot 10^{-15} \text{ s}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot f^{-2}$  (pod zieloną kreską) dla  $T \geq 303,15 \text{ K}$  i spełniony jest warunek  $\alpha \cdot u_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^{-1} \ll 1$ .



**Rysunek 18.** Absorpcja klasyczna dla: ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ),  $[C_2C_1\text{im}][\text{DEP}]$ ; ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ),  $[C_4C_1\text{im}][\text{OAc}]$ ; ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ),  $[C_4C_1C_1\text{im}][NTf_2]$ ; ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ),  $[C_4C_1\text{pyr}][NTf_2]$ ; ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ),  $[C_4C_1\text{im}][BF_4]$ ; ( $\circ$ ,  $\bullet$ ),  $[C_4C_1\text{im}][NTf_2]$  pod ciśnieniem atmosferycznym (puste znaczniki) oraz pod ciśnieniem 100 MPa (pełne znaczniki) (w przypadku  $[C_4C_1C_1\text{im}][NTf_2]$  absorpcja klasyczna została obliczona dla ciśnienia 70 MPa). Użyto literaturowych wysokociśnieniowych danych lepkości dla  $[C_4C_1\text{pyr}][NTf_2]$  [Harris i Woolf, 2011] oraz  $[C_4C_1\text{im}][NTf_2]$  [Harris i wsp., 2007b]

### 9.1.5. Fazowa prędkość ultradźwięków pod wysokimi ciśnieniami

Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w obszarze wysokich ciśnień została zmierzona w 17 cieczach jonowych. Zakresy temperatury i ciśnienia podane w **Tablicy 7** uwzględniają ograniczenia metody, wynikające zarówno z dyspersji prędkości ultradźwięków, tłumienia jak i krystalizacji ze szczegółowym podziałem przedstawionym w **Tablicy A8** w **Dodatku A**, gdzie pokazano również uzyskane, ale uznane za niepoprawne termodynamicznie prędkości ultradźwięków. Uzyskane wyniki prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji ciśnienia przedstawiono również na **Rysunku 19**.

**Tablica 7.** Warunki odpowiadające termodynamicznie poprawnej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej

Ciecz jonowa	Zakres $T/$ K	Zakres $p/$ MPa
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]^1$	293–318	15–101
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]^1$	303–318	15–101
$[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$	303,15–323,15	15–101
$[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	293,15–323,15	15–101
$[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$	293,15–323,15	15–101
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]^2$	298–323	15–76
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]^2$	303–323	15–76
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$	303,15–323,15	15–101
$[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$	293,15–323,15	15–101
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]^3$	293,15–323,15	15–61
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]^4$	293–318	15–101
$[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]^4$	293–318	15–101
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$	293–318	15–101
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$	293–323	15–101
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]^5$	318–323	15–101
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$	313–323	15–101
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	293,15–323,15	15–101

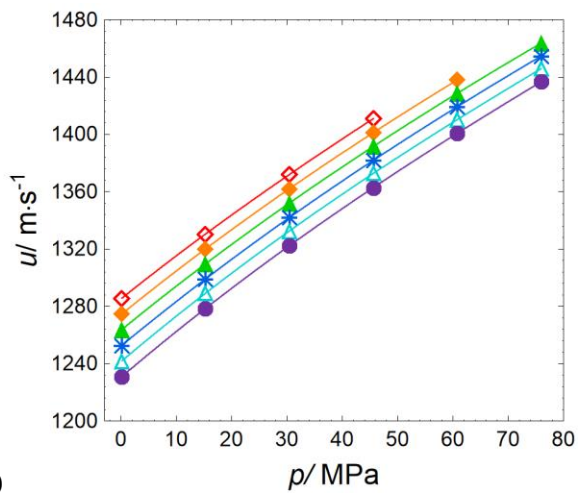
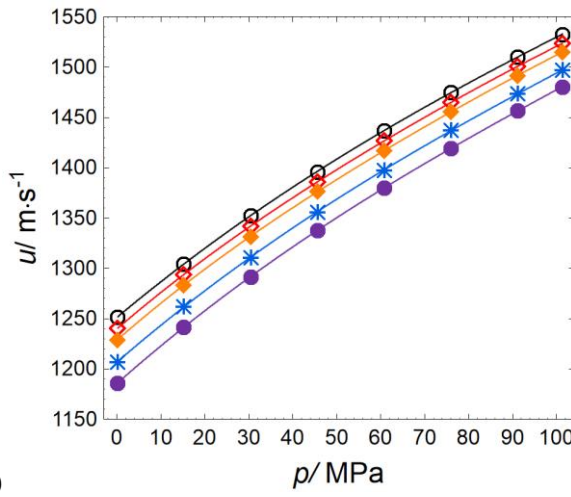
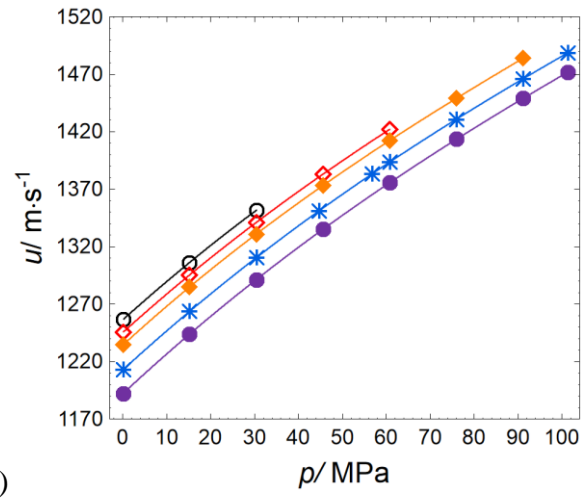
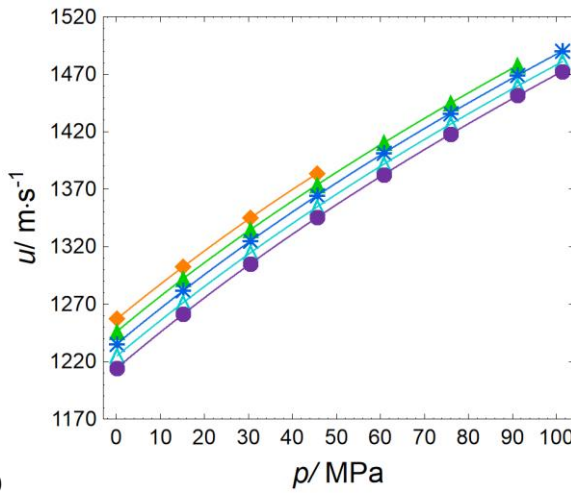
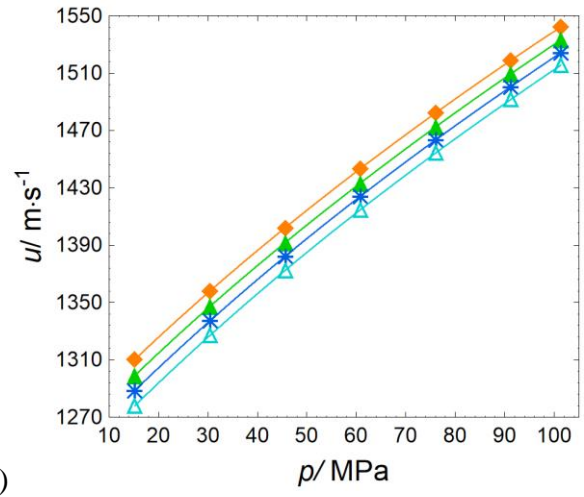
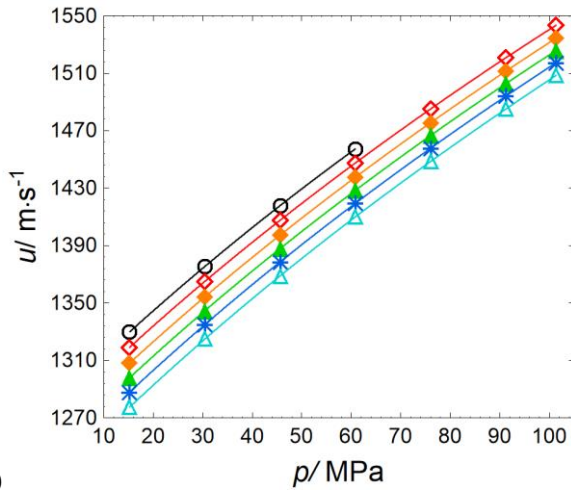
<sup>1</sup> [Musiał i wsp., 2017](#); <sup>2</sup> [Musiał i wsp., 2018](#); <sup>3</sup> [Musiał i wsp., 2019](#);

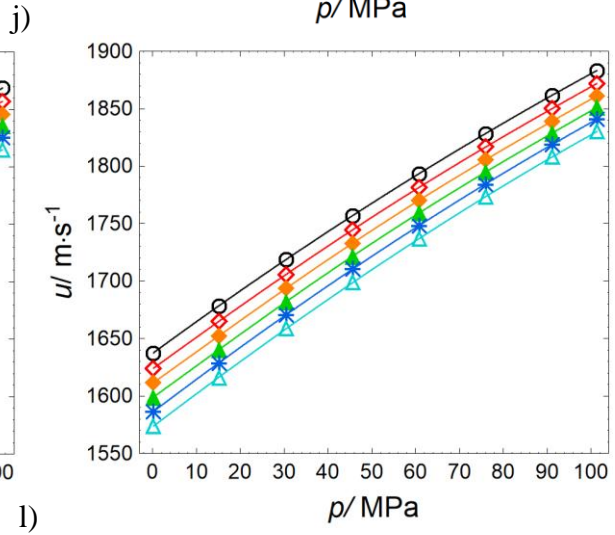
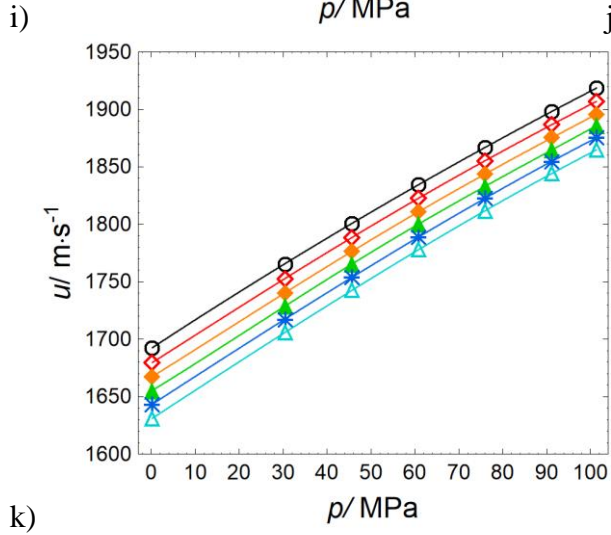
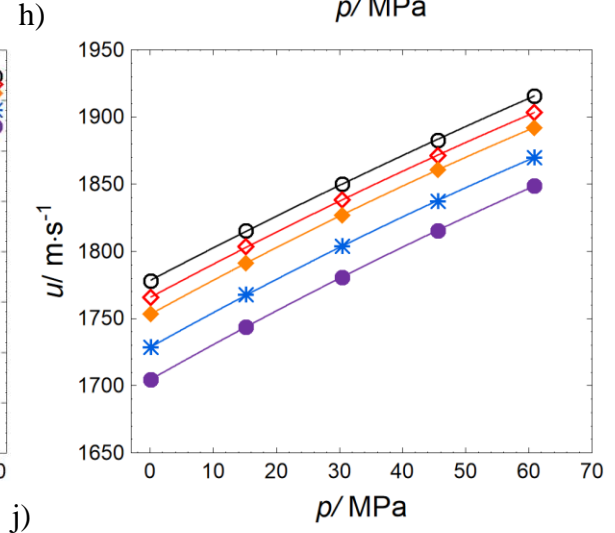
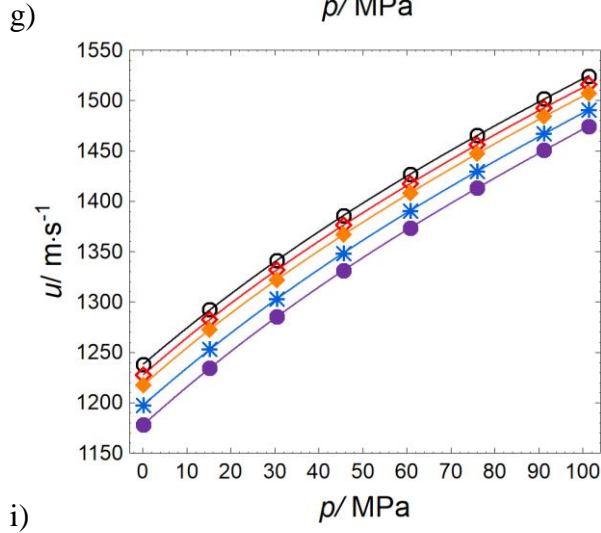
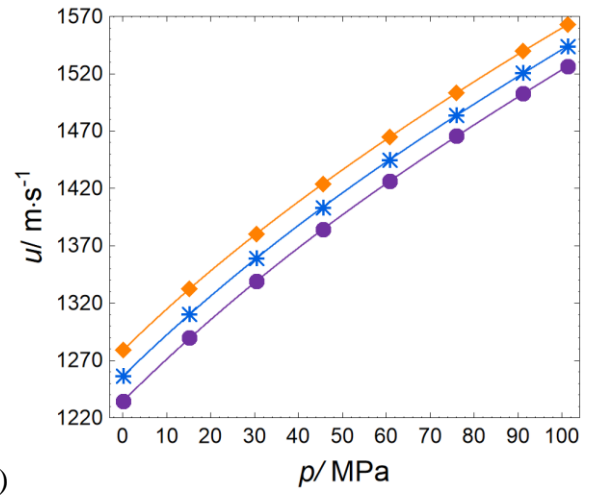
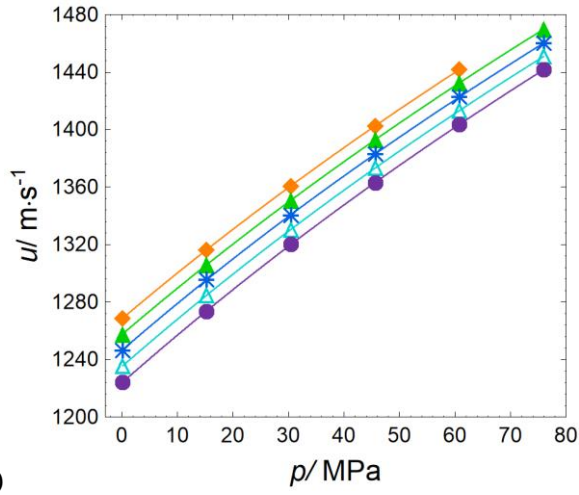
<sup>4</sup> [Dzida i wsp., 2018](#); <sup>5</sup> pomiary wykonała mgr Sylwia Jęzak (Machalska)

Do opisanie temperaturowej i ciśnieniowej zależności prędkości rozchodzenia się ultradźwięków wykorzystano równanie zaproponowane przez Suna i wsp. [[Sun i wsp., 1988](#)]:

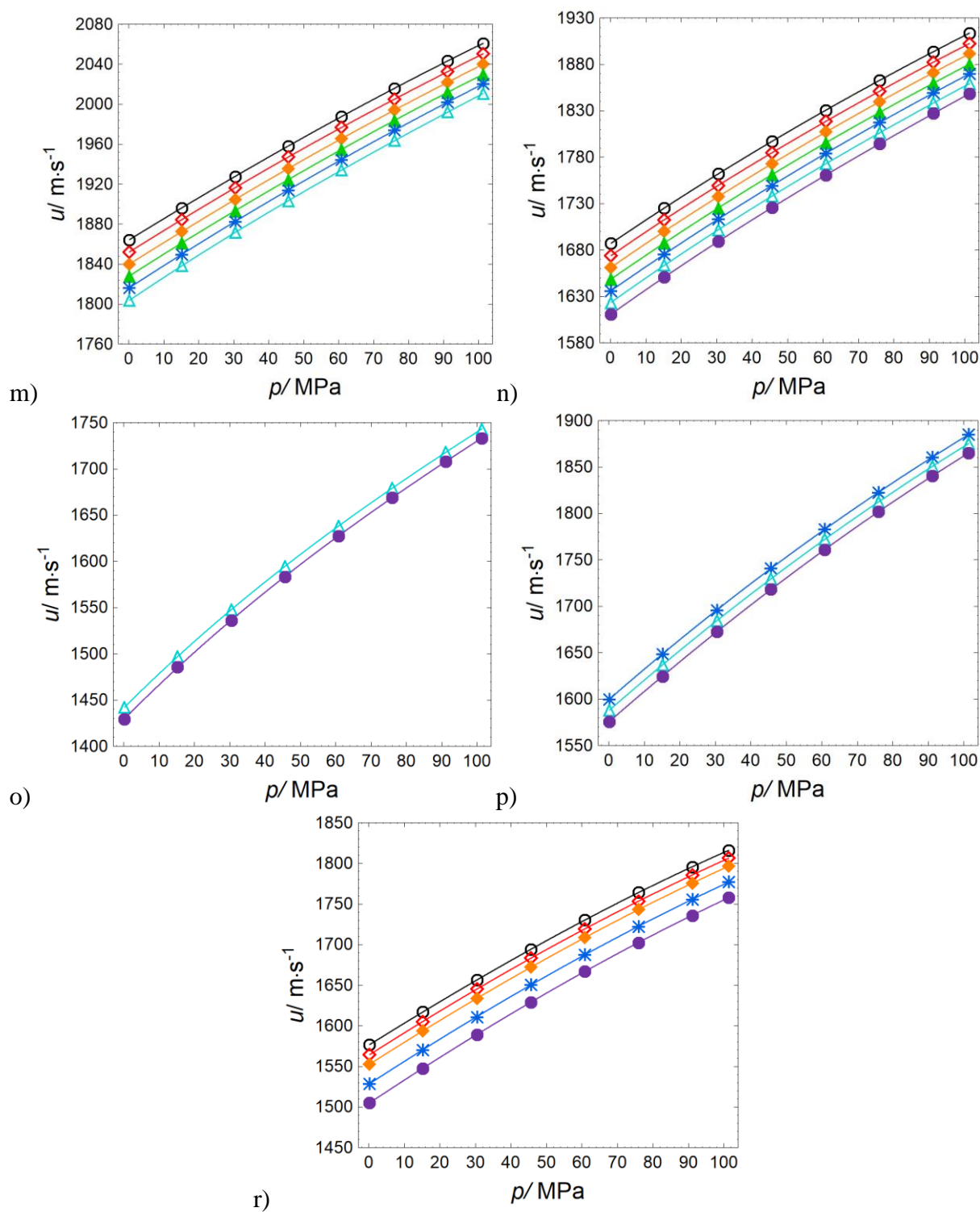
$$p - p_0 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=0}^2 a_{ij} (u - u_{0,1})^i T^j, \quad (18)$$

gdzie:  $u$ ,  $u_{0,1}$  – fazowa prędkość ultradźwięków odpowiednio dla  $p > 0,1$  MPa i dla  $p_0 = 0,1$  MPa. W [Tablicy A9](#) zebrano istotne statystycznie współczynniki  $a_{ij}$  oraz odchylenia standardowe  $\delta u$ .









**Rysunek 19.** Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji ciśnienia w cieczach jonowych: a)  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2017], b)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2017], c)  $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$ , d)  $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ , e)  $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ , f)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018], g)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018], h)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ , i)  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ , j)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019], k)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2019], l)  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018], m)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ , n)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ , o)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$ , p)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  oraz r)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  w temperaturach:  $\circ$ , 293 K;  $\diamond$ , 298 K;  $\square$ , 303 K;  $\blacktriangle$ , 308 K;  $*$ , 313 K;  $\triangle$ , 318 K;  $\bullet$ , 323 K



### Porównanie uzyskanych wyników prędkości ultradźwięków z danymi literaturowymi.

Dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  dostępne są literaturowe dane prędkości ultradźwięków w funkcji ciśnienia (Tablica 2). W przypadku wszystkich porównywanych prędkości ultradźwięków w funkcji ciśnienia, uzyskane wartości znacznie odbiegają od literaturowych danych ( $-0,70\%$  [Yebra i wsp., 2018]  $\div$   $0,52\%$  [Gomes de Azevedo i wsp., 2005b]) (Dodatek B, Rysunki B2b, B7b, B18b, B53b), jednak co warto podkreślić to dane literaturowe są mało wiarygodne ponieważ już dane prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym opublikowane przez Yebra i wsp. [Yebra i wsp., 2018] oraz Gomesa de Azevedo i wsp. [Gomes de Azevedo i wsp., 2005b] znacznie odbiegają od całej reszty wyników uzyskanych przez inne ośrodki badawcze (Dodatek B, Rysunki B2a, B7a, B18a, B53a).

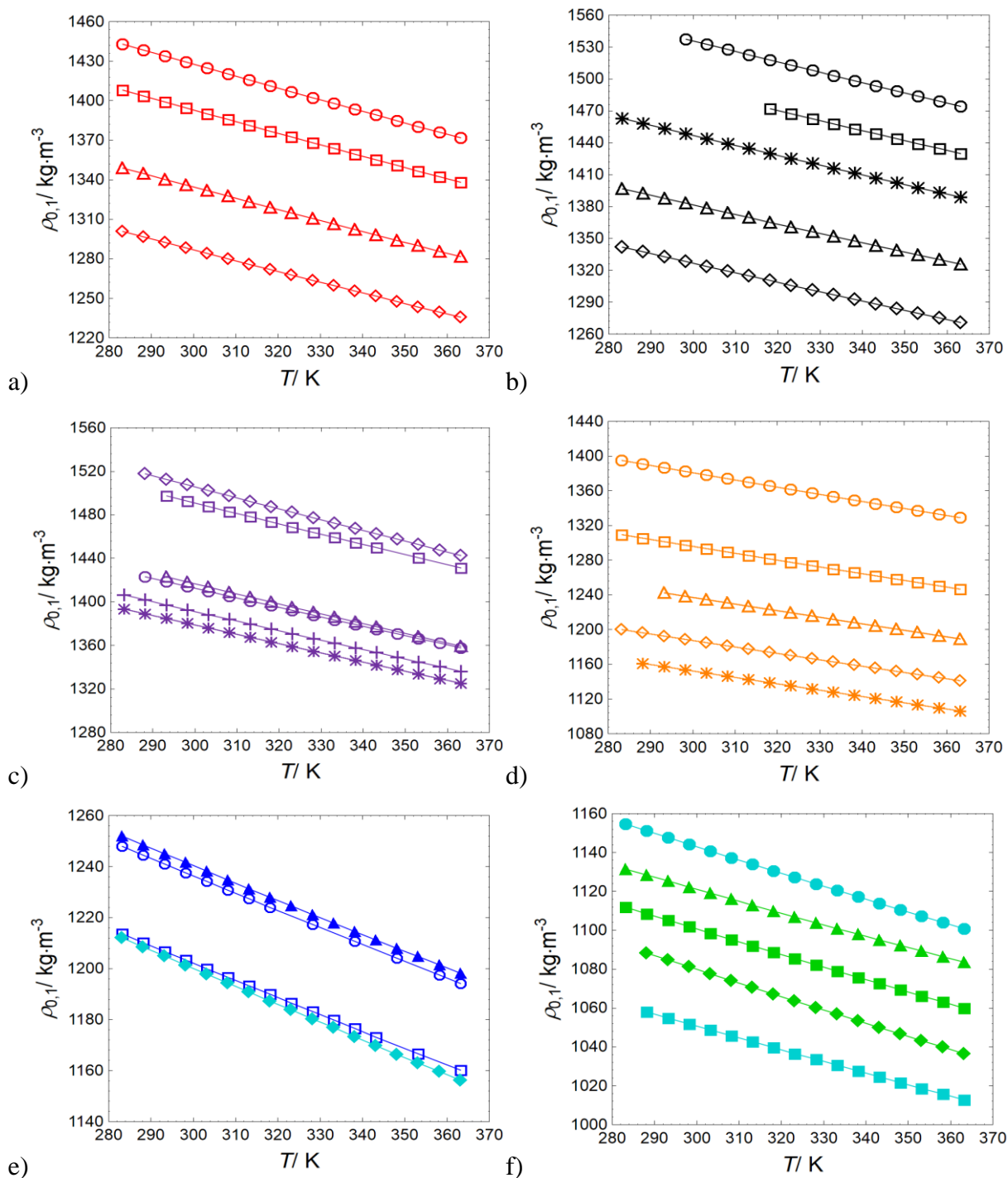
## 9.2. Gęstość pod ciśnieniem atmosferycznym

Pomiary gęstości wykonano dla wszystkich cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań w zakresie temperatury  $283,15 - 363,15$  K.

Wyniki pomiarów gęstości dla badanych cieczy jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym przedstawiono na Rysunku 20 oraz w Dodatku A (Tablica A10). Temperaturową zależność gęstości pod ciśnieniem atmosferycznym opisano równaniem:

$$\rho_{0,1} = \sum_{i=0}^2 b_i \cdot T^i. \quad (19)$$

Współczynniki  $b_i$  wielomianu dla badanych cieczy jonowych obliczone metodą najmniejszych kwadratów oraz średnie odchylenia od linii regresji ( $\delta\rho_{0,1}$ ) zawarto w Dodatku A (Tablica A11).



**Rysunek 20.** Gęstość w funkcji temperatury dla a)  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[C_npy][NTf_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ;  $\bigcirc$ ,  $[C_4C_1py][NTf_2]$ ;  $*$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ; d)  $[C_nC_1im][TFO]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ;  $*$ ,  $n = 10$ ; e)  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4C_1im][BF_4]$  oraz f)  $\bullet$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$  [Zorębski i wsp., 2018]

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** W przypadku gęstości tylko dla  $[C_{10}C_{1im}][TFO]$  i  $[C_2C_{2im}][C_2SO_4]$  nie znaleziono danych literaturowych do porównań. W pozostałych przypadkach zgodność z literaturą jest zadowalająca. Najlepszą zgodność uzyskano dla  $[C_2C_{1im}][C(CN)_3]$  z odchyleniami od  $-0,05\%$  [Součková i wsp., 2015] do  $0,02\%$  [Součková i wsp., 2015] (Rysunek B44 w Dodatku B). Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla  $[C_2C_{1im}][SCN]$  z odchyleniami w granicach  $0,44\%$  [Neves i wsp., 2013; Freire i wsp., 2011] ÷  $0,62\%$  [Seki i wsp., 2012] (Rysunek B38 w Dodatku B). Szczegółowe porównanie gęstości dla wszystkich zbadanych cieczy znajduje się w Dodatku B.

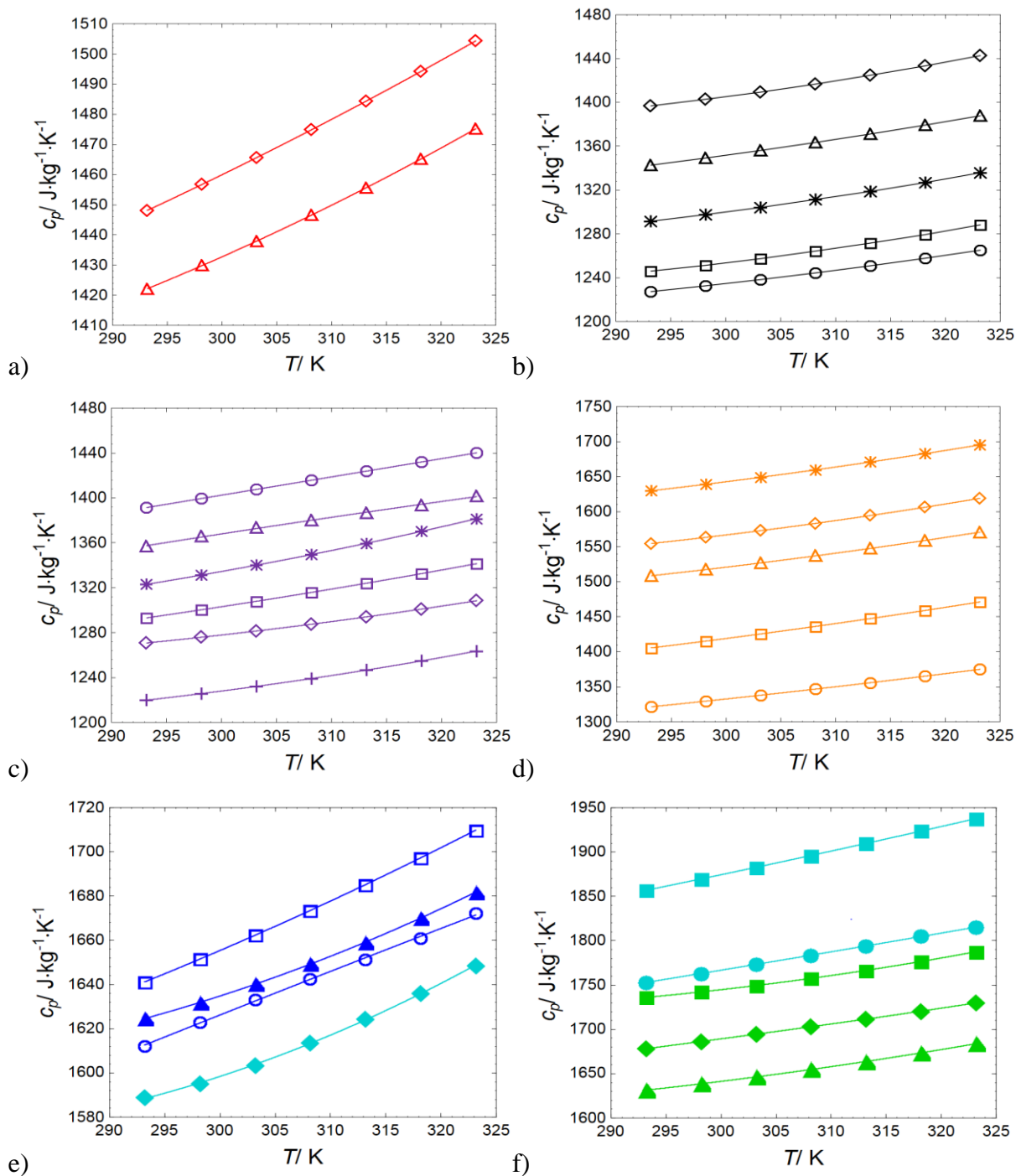
### 9.3. Właściwa izobaryczna pojemność cieplna pod ciśnieniem atmosferycznym

Pomiary właściwej izobarycznej pojemności cieplnej wykonano w zakresie temperatury  $293,15 - 323,15$  K dla wszystkich cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań (Tablica 1) poza  $[C_3C_{1pyr}][NTf_2]$  oraz  $[C_4C_{1pyr}][NTf_2]$ , dla których do dalszych obliczeń użyto izobarycznych pojemności cieplnych zmierzonych tym samym przyrządem i opublikowanych przez Zorębskiego i wsp. [Zorębski i wsp., 2017c].

Wyniki pomiarów właściwej izobarycznej pojemności cieplnej dla badanych cieczy jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym przedstawiono na Rysunku 21 oraz w Dodatku A (Tablica A12). Temperaturową zależność właściwej izobarycznej pojemności cieplnej pod ciśnieniem atmosferycznym opisano równaniem:

$$c_p = \sum_{i=0}^3 h_i \cdot T^i . \quad (20)$$

Współczynniki  $h_i$  wielomianu dla badanych cieczy jonowych obliczone metodą najmniejszych kwadratów oraz średnie odchylenia od linii regresji ( $\delta c_p$ ) zawarto w Dodatku A (Tablica A13). Odpowiednio w Tablicy A12 i A13 załączono również wartości i równania uzyskane dla  $[C_3C_{1pyr}][NTf_2]$  oraz  $[C_4C_{1pyr}][NTf_2]$ , które były niezbędne do dalszych obliczeń.



**Rysunek 21.** Właściwa izobaryczna pojemność cieplna w funkcji temperatury dla  
a)  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ :  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[C_npy][NTf_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ;  $\circ$ ,  $[C_4C_1py][NTf_2]$ ;  $*$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ; d)  $[C_nC_1im][TFO]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ;  $*$ ,  $n = 10$ ; e)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\diamond$ ,  $[C_4C_1im][BF_4]$  oraz  
f)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ ;  $\diamond$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  [Zorębski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$  [Zorębski i wsp., 2018]

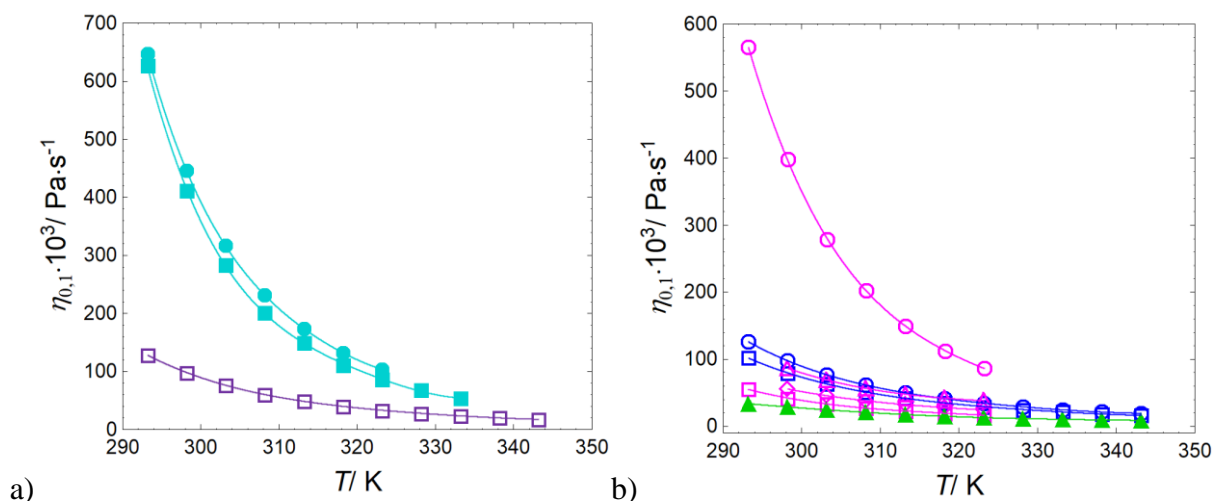
**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** W przypadku izobarycznej pojemności cieplnej tylko dla  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ,  $[C_{10}C_1im][TFO]$  i  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  nie znaleziono danych literaturowych do porównań. W pozostałych przypadkach zgodność z literaturą jest zadowalająca. Najlepszą zgodność po odrzuceniu danych opublikowanych przez Bioucas i wsp. [Bioucas i wsp., 2018] uzyskano dla  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$  z odchyleniami od  $-2,8\%$  [Ficke i wsp., 2010] do  $2,5\%$  [Freire i wsp., 2011] (Rysunek B30 w Dodatku B). Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla  $[C_2py][NTf_2]$  z odchyleniami  $-9,1 \div -8,5\%$  [Benito i wsp., 2014] (Rysunek B10 w Dodatku B). Szczegółowe porównanie wyników i/lub odnośniki do prac wcześniej opublikowanych, w których porównano izobaryczne pojemności cieplne [Zorebski i wsp., 2018; Dzida i wsp., 2019] dla badanych cieczy jonowych znajdują się w Dodatku B.

#### 9.4. Lepkość pod ciśnieniem atmosferycznym

Pomiary lepkości pod ciśnieniem atmosferycznym wykonano w zakresie temperatury  $293,15 - 343,15$  K dla trzech cieczy jonowych ( $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  oraz  $[C_4C_1im][OAc]$ ), dla których przewidywano lepkość w funkcji ciśnienia z pomiarów przewodnictwa właściwego. Pomiary lepkości wykonano również dla cieczy jonowych badanych w pod kątem zastosowania jako płyny hydrauliczne ( $[C_2C_1im][SCN]$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$ ) w zakresie temperatury  $293,15 - 343,15$  K oraz czterech komercyjnych olejów hydraulicznych Specol (Specol L-HV 22, 32, 46 oraz Specol L-HL 150) w zakresie temperatury  $293,2 - 323,2$  K.

Wyniki pomiarów lepkości dla badanych cieczy jonowych oraz olejów Specol pod ciśnieniem atmosferycznym przedstawiono na Rysunku 22 oraz w Dodatku A (Tablica A14).

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** W przypadku lepkości cieczy jonowych tylko dla  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  nie znaleziono danych literaturowych do porównań. Najwięcej danych znaleziono dla  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$ , dla którego szczegółowe porównanie opublikowano w pracy Dzida i wsp., a uzyskana zgodność jest zadowalająca [Dzida i wsp., 2018]. Najgorszą zgodność uzyskano dla  $[C_2C_1im][SCN]$ ; odchylenia wynoszą od  $8\%$  [Freire i wsp., 2011] do  $36\%$  [Mohan i wsp., 2016]. Szczegółowe porównanie wyników i/lub odnośniki do prac wcześniej opublikowanych [Musiał i wsp., 2018; Dzida i wsp., 2018], w których znajdują się porównania lepkości znajdują się w Dodatku B.



**Rysunek 22.** Lepkość dynamiczna w funkcji temperatury dla a)  $\square$ ,  $[C_4C_1im][NTf_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$ ;  $\bullet$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  oraz b)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$ ;  $\square$ , Specol L-HV 22 [Dzida i wsp., 2018];  $\diamond$ , Specol L-HV 32 [Dzida i wsp., 2018];  $\triangle$ , Specol L-HV 46 [Dzida i wsp., 2018];  $\circ$ , Specol L-HL 150 [Dzida i wsp., 2018]

## 9.5. Napięcie powierzchniowe

Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano dla trzech szeregów homologicznych ( $[C_npy][NTf_2]$ ,  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ ,  $[C_nC_1im][TFO]$ ) jak również dla trzech cieczy jonowych badanych w kontekście zastosowania jako płyny hydrauliczne ( $[C_2C_1im][SCN]$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$ ) oraz czterech komercyjnych olejów hydraulicznych Specol (Specol L-HV 22, 32, 46 oraz Specol L-HL 150). Pomiary wykonano w zakresie temperatury 293,2 – 323,2 K. Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego dla badanych cieczy jonowych oraz olejów Specol pod ciśnieniem atmosferycznym przedstawiono na Rysunku 23 i zebrano w Dodatku A (Tablica A15).

Temperaturową zależność napięcia powierzchniowego opisano równaniem:

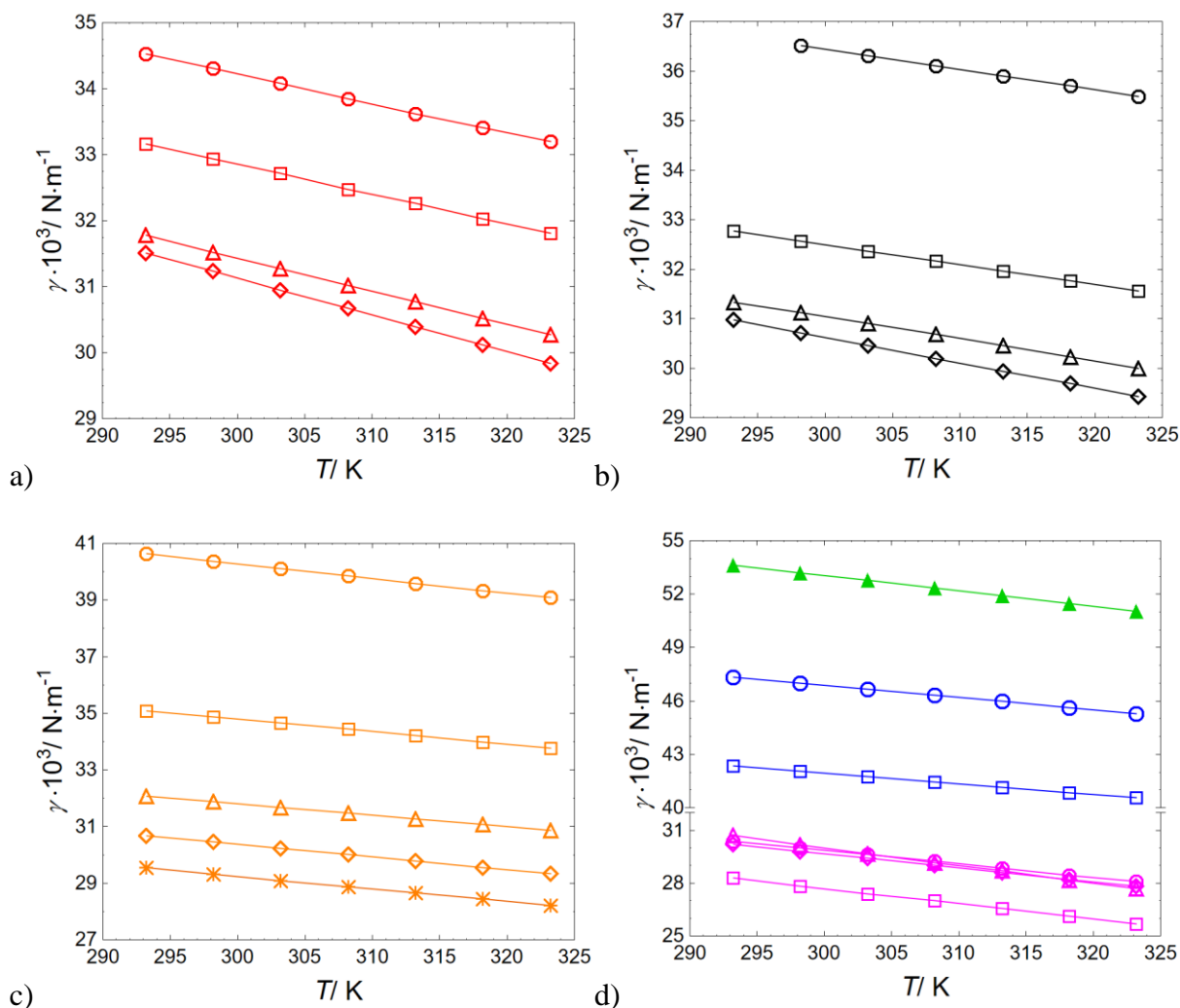
$$\gamma = -S^S \cdot T + H^S, \quad (21)$$

gdzie  $S^S$  to entropia powierzchniowa, a  $H^S$  to entalpia powierzchniowa opisane zależnościami:

$$H^S = \gamma - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \cdot T, \quad (22)$$

$$S^S = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p. \quad (23)$$

Wartości  $S^S$ ,  $H^S$  oraz średnie odchylenie od linii regresji ( $\delta\gamma$ ) zawarto w [Dodatku A \(Tablica A16\)](#).



**Rysunek 23.** Napięcie powierzchniowe w funkcji temperatury dla a)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ;  $*$ ,  $n = 10$ ; oraz d)  $\blacktriangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ ;  $\bigcirc$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ , Specol L-HV 22 [Dzida i wsp., 2018];  $\diamond$ , Specol L-HV 32 [Dzida i wsp., 2018];  $\triangle$ , Specol L-HV 46 [Dzida i wsp., 2018];  $\bigcirc$ , Specol L-HL 150 [Dzida i wsp., 2018]

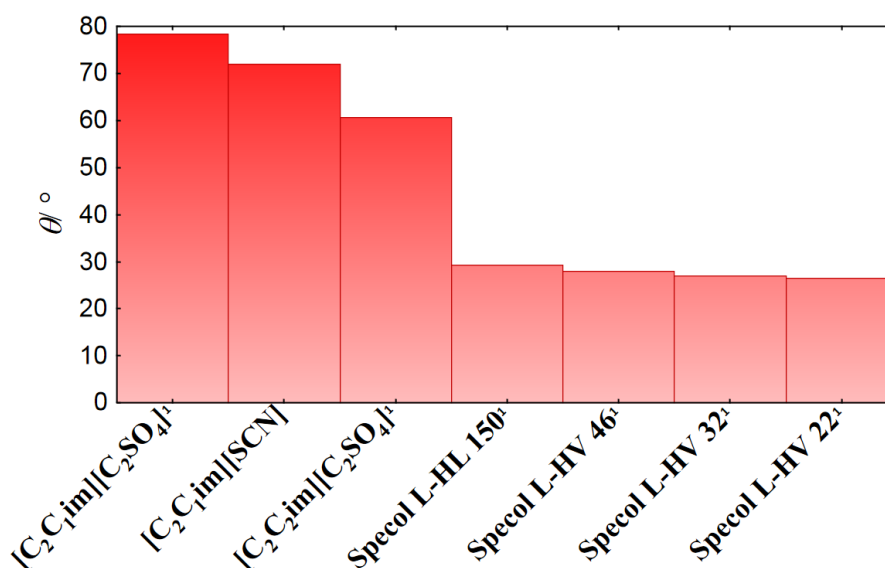
**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Dla  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_8\text{py}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ ,  $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  nie znaleziono danych literaturowych napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury do porównań. Najwięcej danych znaleziono dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ . Dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  najlepszą zgodność z odchyleniami od  $-0,1$  do  $0,3\%$  uzyskano z danymi



opublikowanymi przez Gómez i wsp. [Gómez i wsp., 2006], najgorszą z odchyleniami  $RD = -3,9 \div -3,4\%$  uzyskano z danymi opublikowanymi przez Yang i wsp. [Yang i wsp., 2004]. Uzyskana zgodność dla  $[C_4C_1im][TFO]$  jest dobra z odchyleniami  $RD = -2,8\%$  [Almeida i wsp., 2012]  $\div 0,3\%$  [Součková i wsp., 2011]. Najlepszą zgodność uzyskano dla  $[C_2C_1im][SCN]$ , odchylenia wynoszą  $RD = -0,6 \div 0,1\%$  [Almeida i wsp., 2012] oraz  $RD = -2,1 \div -1,6\%$  [Larriba i wsp., 2014]. Szczegółowe porównanie wyników dla pozostałych zbadanych cieczy jonowych znajduje się w **Dodatku B**.

## 9.6. Kąty zwilżania

Pomiary kąta zwilżania na stali nierdzewnej wykonano dla cieczy jonowych badanych w kontekście zastosowania jako płyny hydrauliczne ( $[C_2C_1im][SCN]$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$ ) oraz dla czterech komercyjnych olejów hydraulicznych Specol (Specol L-HV 22, 32, 46 oraz Specol L-HL 150). Pomiary wykonano w temperaturze 298 K. Wyniki pomiarów kąta zwilżania dla badanych cieczy jonowych oraz olejów przedstawiono na **Rysunku 24** oraz w **Dodatku A** (Tablica A17).



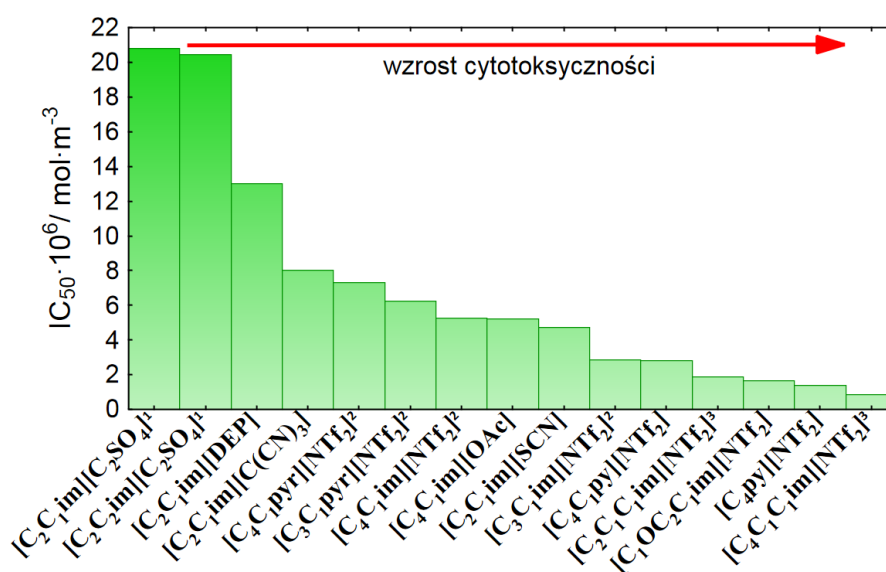
**Rysunek 24.** Kąty zwilżania na stali nierdzewnej AISI OH18N9 w temperaturze 298 K, <sup>1</sup> [Dzida i wsp., 2018]

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Brak literaturowych danych kątów zwilżania na tej samej powierzchni do porównań.

## 9.7. Cytotoksyczność

Pomiary cytotoksyczności wykonano dla 13 cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań oraz dodatkowo dla  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  porównywanych w kontekście zastosowania jako ciekłe nośniki ciepła. Pomiary wykonano w temperaturze 310,15 K.

Wyniki pomiarów cytotoksyczności dla badanych cieczy jonowych przedstawiono na [Rysunku 25](#) oraz w [Dodatku A \(Tablica A18\)](#).



**Rysunek 25.** Cytotoksyczność wybranych cieczy jonowych, <sup>1</sup> [\[Dzida i wsp., 2018\]](#); <sup>2</sup> [\[Musiał i wsp., 2018\]](#); <sup>3</sup> [\[Musiał i wsp., 2017\]](#)

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Brak literaturowych danych do porównań.

## 10. Opracowanie wyników

### 10.1. Badania pod ciśnieniem atmosferycznym

Na podstawie wykonanych pomiarów gęstości, prędkości ultradźwięków oraz izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym obliczono wielkości gibbsowskie, takie jak współczynniki ściśliwości izotermicznej i izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz niegibbsowskie, takie jak współczynnik ściśliwości izoentropowej, izochoryczną pojemność cieplną i ciśnienie wewnętrzne.

Przewidziano również przewodnictwo cieplne na podstawie gęstości i prędkości ultradźwięków.

### 10.1.1. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej

Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej został obliczony wprost z definicji (równanie 8). Otrzymane wartości liczbowe zamieszczono w Dodatku A (Tablica A19). Na Rysunku 26 pokazano współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym.

### 10.1.2. Współczynniki ściśliwości izoentropowej i izotermicznej

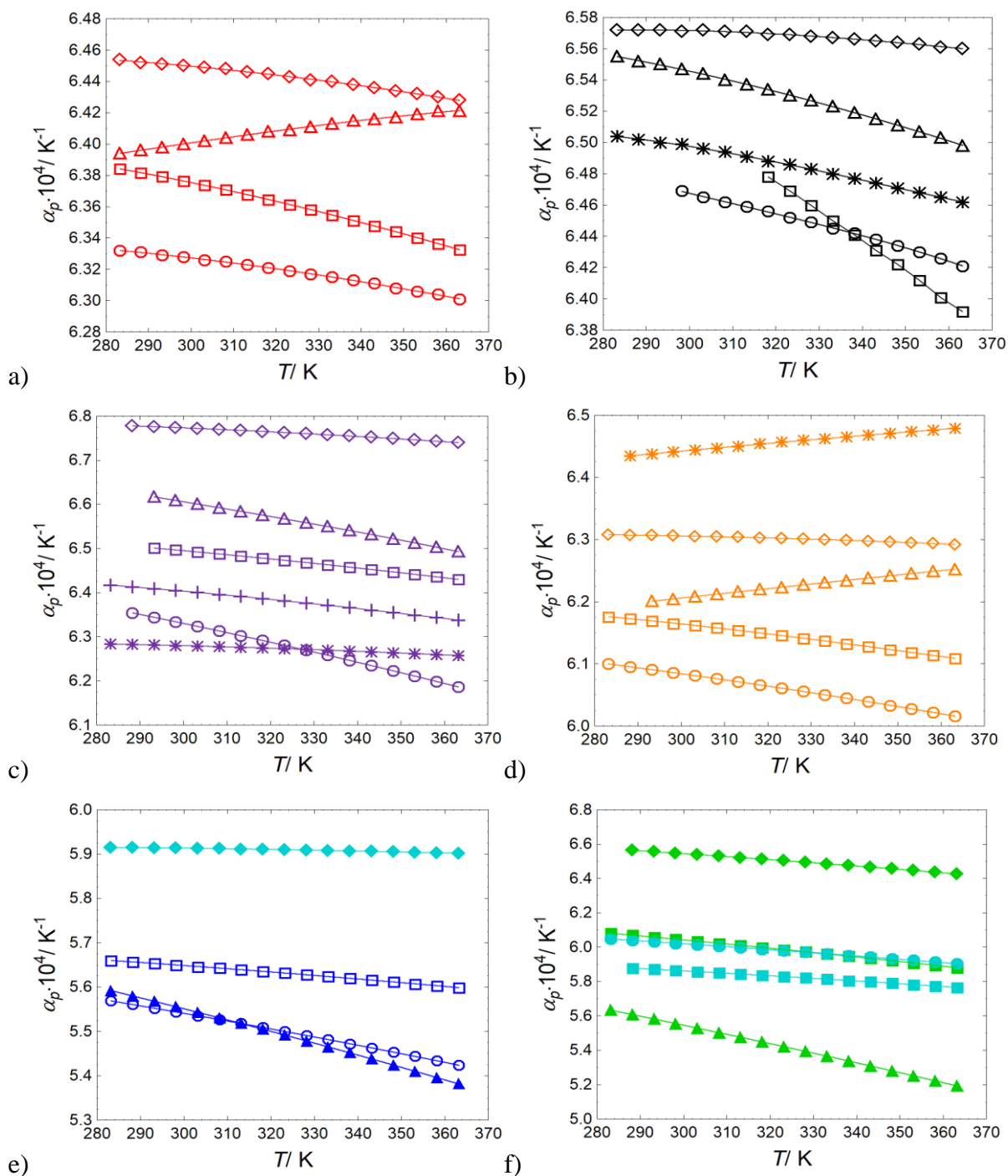
W oparciu o prędkość propagacji fali ultradźwiękowej i gęstość z równania Newtona-Laplace'a wyznaczono współczynnik ściśliwości izoentropowej:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2}. \quad (24)$$

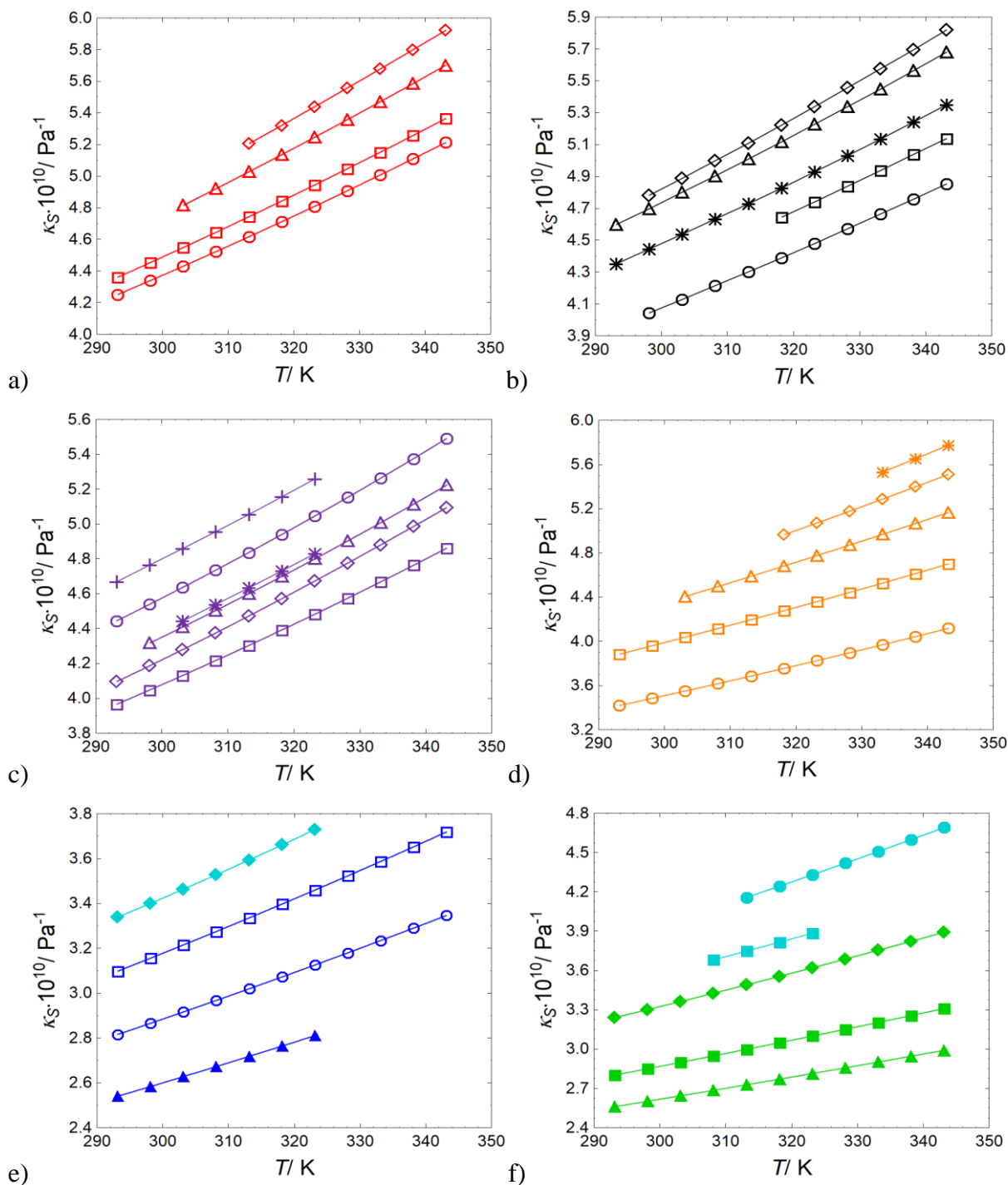
Wyniki zamieszczono w Dodatku A (Tablica A20). Korzystając z obliczonego współczynnika ściśliwości izoentropowej wyznaczony został współczynnik ściśliwości izotermicznej:

$$\kappa_T = \kappa_s + \frac{TV_m \alpha_p^2}{C_p}, \quad (25)$$

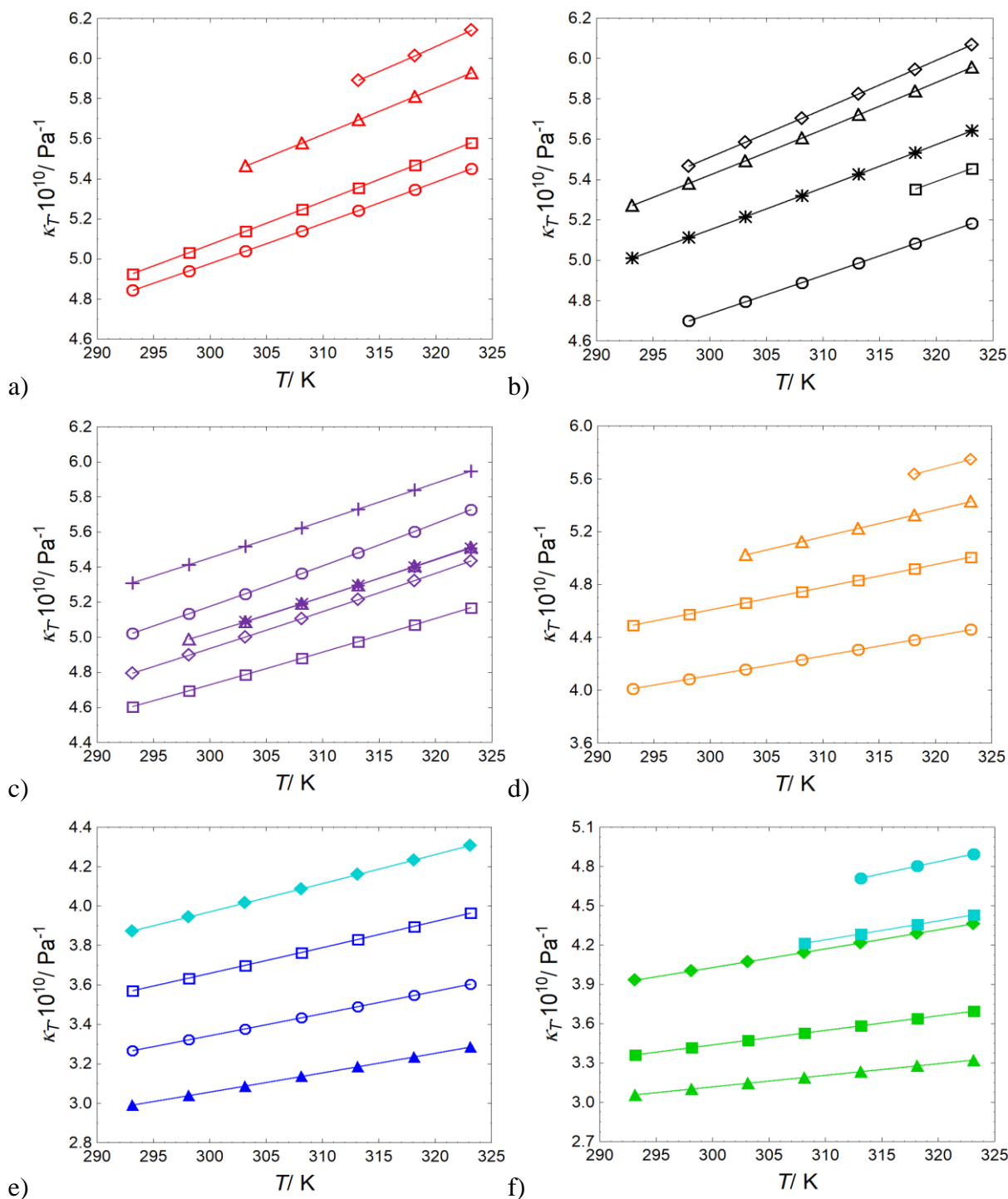
gdzie  $V_m$  to objętość molowa. Wyniki zamieszczono w Dodatku A (Tablica A21). Poniższe rysunki przedstawiają współczynnik ściśliwości izoentropowej (Rysunek 27) oraz współczynnik ściśliwości izotermicznej (Rysunek 28) w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym. Na wykresach umieszczono współczynniki uzyskane w maksymalnym zakresie temperatury w tym celu wykorzystano wyniki z grupowej prędkości ultradźwięków do 343,15 K. W przypadku cieczy, dla których nie zmierzono grupowej prędkości ultradźwięków, wykorzystano wyniki fazowej prędkości ultradźwięków do 323,15 K. W Dodatku A (Tablice A20 i A21) zamieszczono wszystkie wyniki, zarówno obliczone przy użyciu grupowej jak i fazowej prędkości ultradźwięków. Różnice pomiędzy współczynnikami ściśliwości izoentropowej oraz izotermicznej obliczonymi z grupowej i fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej wynoszą odpowiednio od 0,001% i 0,022% dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  do 0,39% i 0,35% dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ .



**Rysunek 26.** Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury dla a)  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ :  $\circ$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[C_npy][NTf_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ;  $\circ$ ,  $[C_4C_1py][NTf_2]$ ;  $*$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ; d)  $[C_nC_1im][TFO]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ;  $*$ ,  $n = 10$ ; e)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\diamond$ ,  $[C_4C_1im][BF_4]$  oraz f)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ ;  $\diamond$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$  [Zorebski i wsp., 2018]



**Rysunek 27.** Współczynnik ściśliwości izoentropowej w funkcji temperatury dla a)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\circ$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ;  $\circ$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ;  $*$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ;  $*$ ,  $n = 10$ ; e)  $\circ$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\diamond$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  oraz f)  $\circ$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ;  $\diamond$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$



**Rysunek 28.** Współczynnik ściśliwości izotermicznej w funkcji temperatury dla a)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\circ$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ;  $\circ$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ;  $*$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; e)  $\circ$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  [Musial i wsp., 2019];  $\diamond$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  oraz f)  $\bullet$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$

### 10.1.3. Izochoryczna pojemność cieplna

Do obliczenia molowej izochorycznej pojemności cieplnej wykorzystano relację z izobaryczną pojemnością cieplną (po przeliczeniu właściwej izobarycznej pojemności cieplnej na molową,  $C_p$ ):

$$C_V = C_p - \frac{TV_m\alpha_p^2}{\kappa_T}. \quad (26)$$

Otrzymane wartości molowej izochorycznej pojemności cieplnej zamieszczono w **Dodatk A (Tablica A22)**. **Rysunek 29** przedstawia molową izochoryczną pojemność cieplną w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym. Różnice pomiędzy wartościami molowej izochorycznej pojemności cieplnej obliczonymi z grupowej i fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej wynoszą odpowiednio od 0,00% dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  (w całym zakresie temperatury poza temperaturami 298,15 i 308,15 K gdzie odchylenie wynosi 0,03%) do 0,06% dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  w 323,15 K (**Tablica A22**).

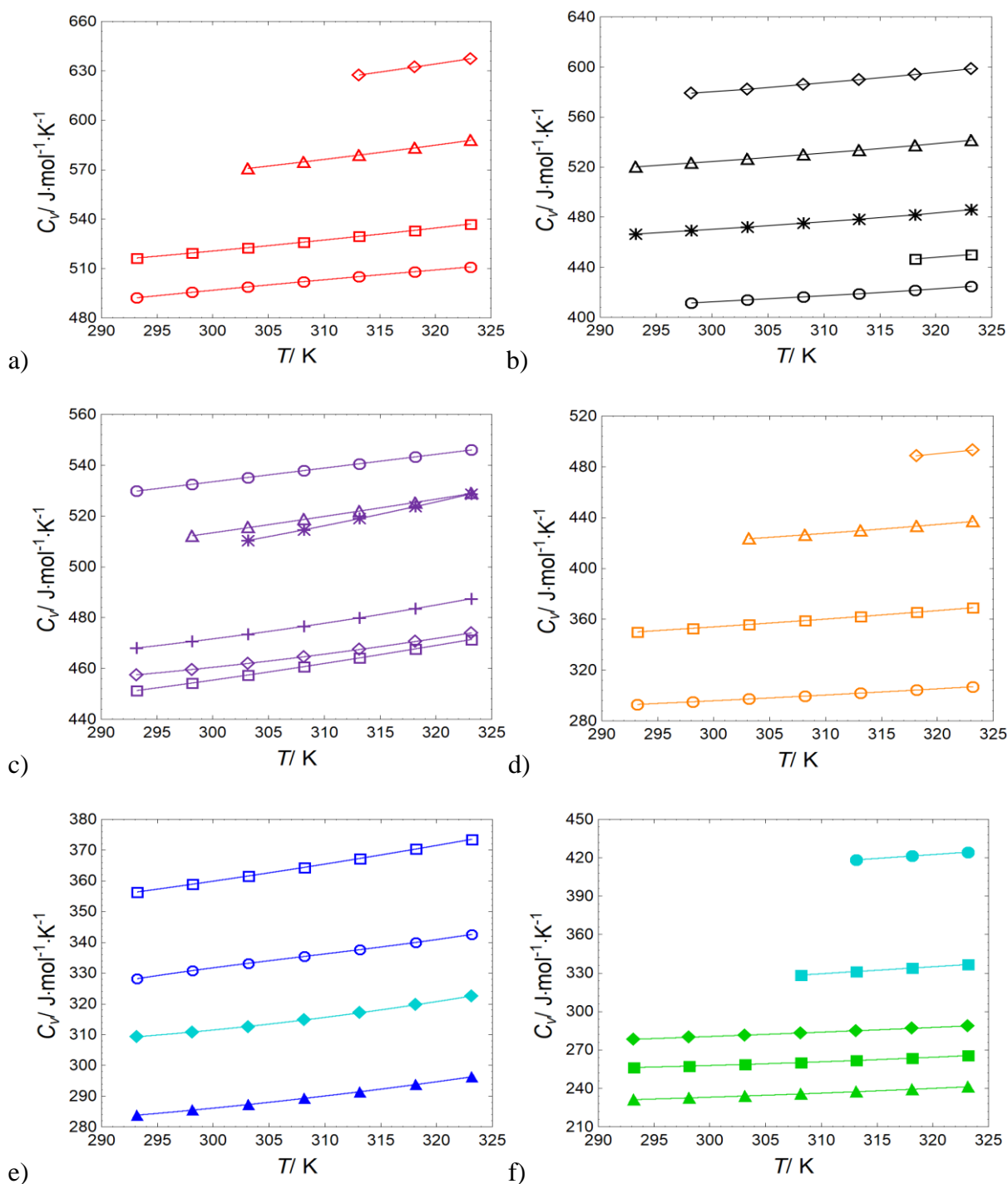
### 10.1.4. Ciśnienie wewnętrzne

Do obliczenia ciśnienia wewnętrznego wykorzystano relację:

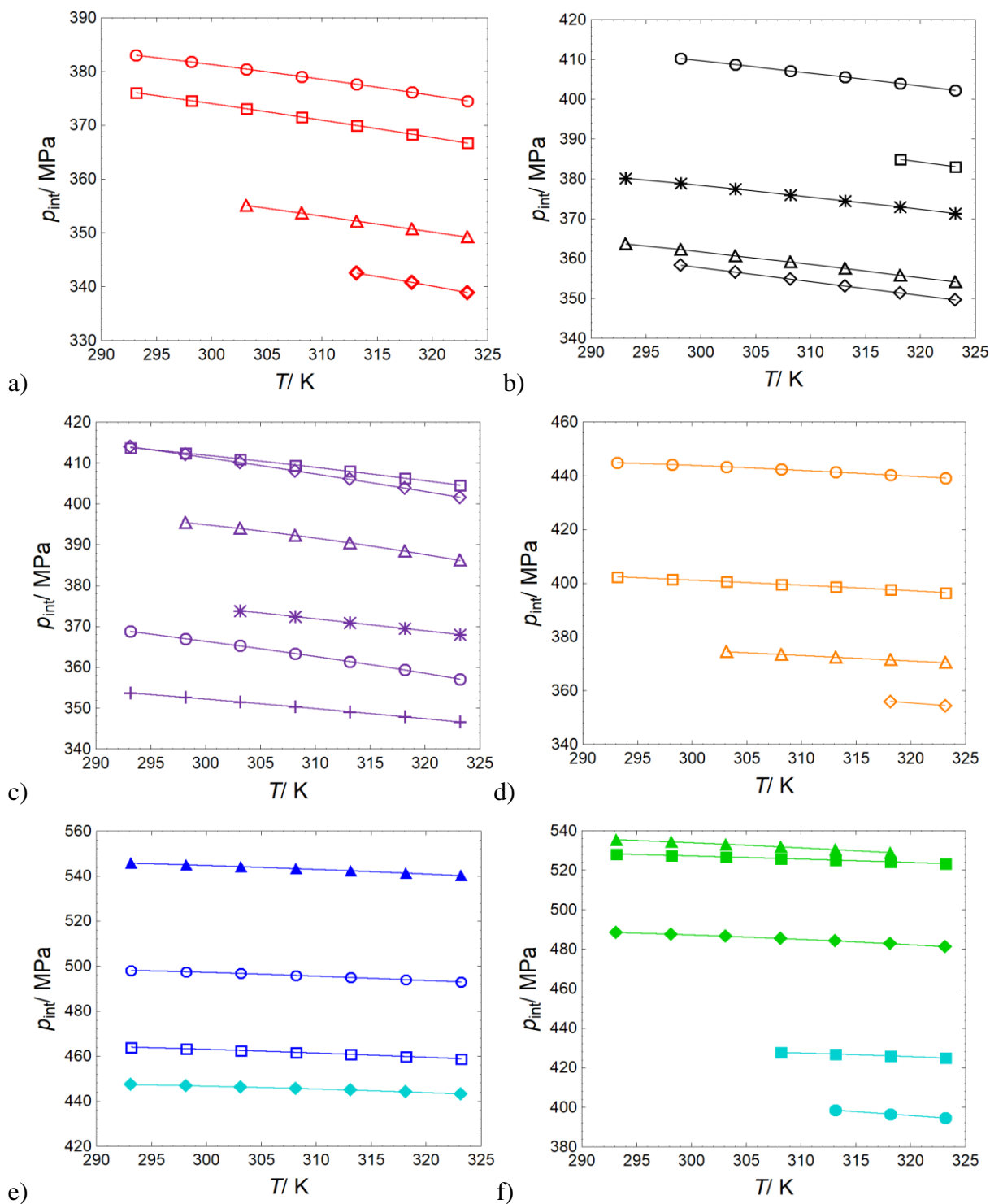
$$p_{\text{int}} = \left[ T\alpha_p \left( \frac{1}{\rho u^2} + \frac{\alpha_p^2 T}{\rho C_p} \right)^{-1} \right] - p. \quad (27)$$

Otrzymane wartości ciśnienia wewnętrznego zamieszczono w **Dodatk A (Tablica A23)**. **Rysunek 30** przedstawia ciśnienie wewnętrzne w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym. Różnice pomiędzy ciśnieniem wewnętrznym obliczonym z grupowej i fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej wynoszą odpowiednio od 0,002% dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  do -0,34% dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ .





**Rysunek 29.** Molowa izochoryczna pojemność ciepła w funkcji temperatury dla a)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\circ$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ;  $\circ$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ;  $*$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; e)  $\circ$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\diamond$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  oraz f)  $\bullet$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$



**Rysunek 30.** Ciśnienie wewnętrzne w funkcji temperatury dla a)  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ :  $\circ$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[C_npy][NTf_2]$  [Dzida i wsp., 2019]:  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2019];  $\triangle$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2019];  $\diamond$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ;  $\circ$ ,  $[C_4C_1py][NTf_2]$ ;  $*$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ; d)  $[C_nC_1im][TFO]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; e)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4C_1im][BF_4]$  oraz f)  $\bullet$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\blacksquare$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$

### 10.1.5. Przewodnictwo cieplne

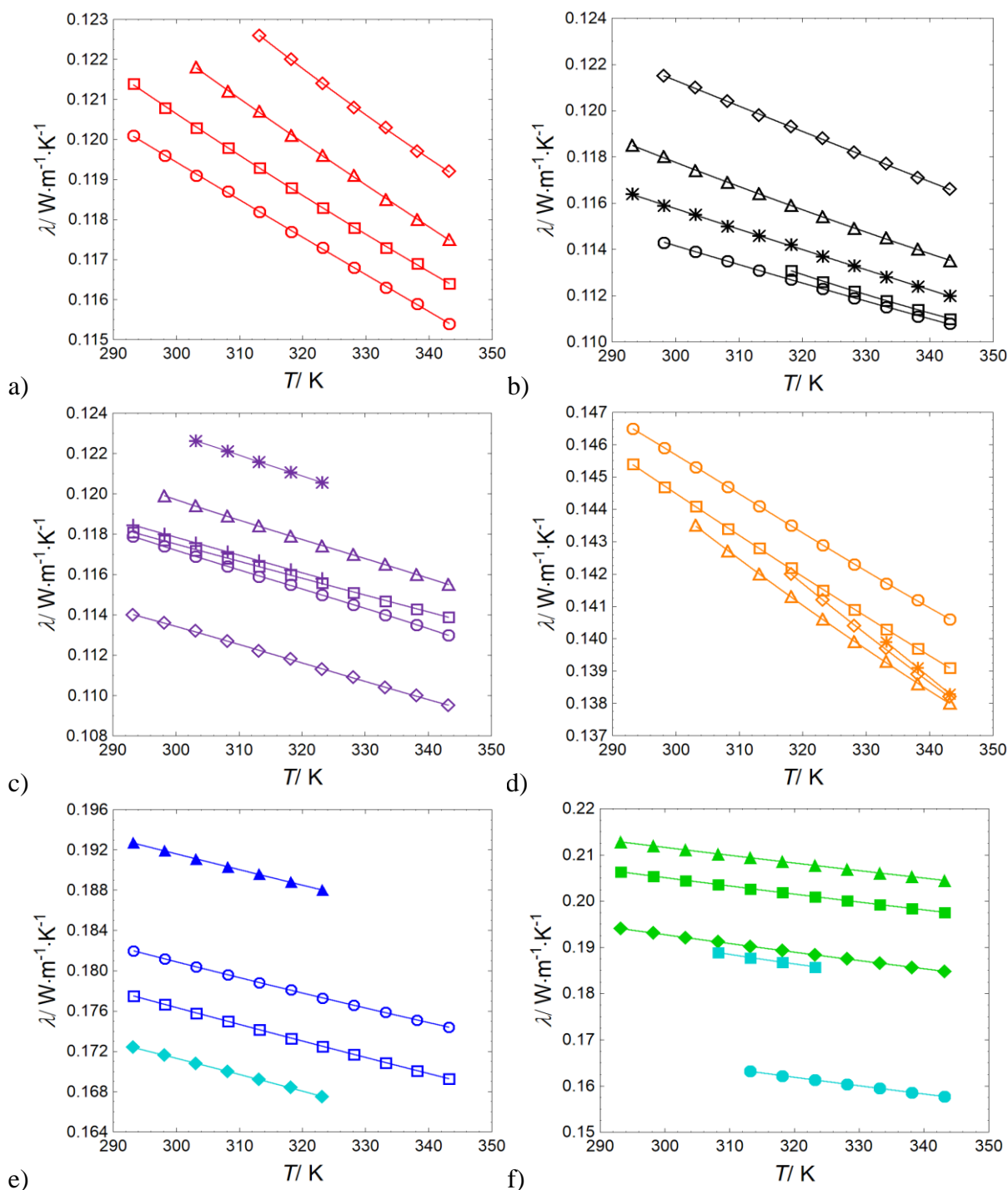
Do oszacowania przewodnictwa cieplnego wykorzystano równanie zaproponowane przez Wu i wsp. [Wu i wsp., 2014]:

$$\lambda = \rho_{0,1}^{2/3} \cdot M^{1/3} \cdot u_{0,1} \cdot (k_0 \cdot M^{a-1} / \rho_{0,1}^a + k_1 \cdot T + k_2), \quad (28)$$

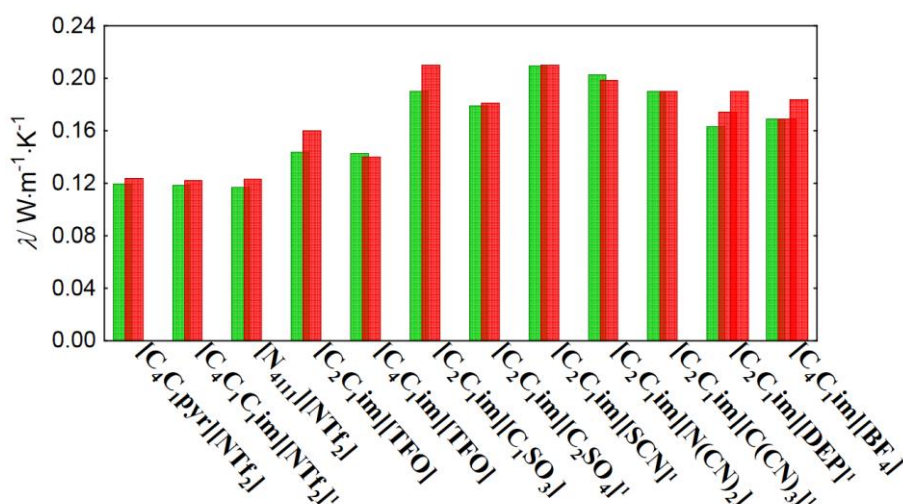
gdzie  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ , i  $a$  są stałymi przedstawionymi w pracy Wu i wsp. [Wu i wsp., 2014].

Otrzymane wartości przewodnictwa cieplnego w zakresie temperatury 293,15 – 343,15 K zamieszczono w Dodatku A (Tablica A24). Rysunek 31 przedstawia przewodnictwo cieplne w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym.

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Obliczone przewodnictwo cieplne porównano z wartościami eksperymentalnymi w temperaturze 313,15 K, co przedstawiono na Rysunku 32. Najlepszą zgodność uzyskano dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  [Tenney i wsp., 2014],  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  [Fröba i wsp., 2010] oraz dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  [Tomida i wsp., 2006a]. Odchylenia wynoszą odpowiednio –0,29%, 0,11% oraz 0,11% w temperaturze 313,15 K. Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  [Tenney i wsp., 2014] z odchyleniem –9,5% w temperaturze 313,15 K.



**Rysunek 31.** Przewodnictwo cieplne w funkcji temperatury dla a)  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ :  $\circ$ ,  $n = 3$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; b)  $[C_npy][NTf_2]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 3$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ; c)  $\square$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\diamond$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ;  $\circ$ ,  $[C_4C_1py][NTf_2]$ ;  $*$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ; d)  $[C_nC_1im][TFO]$ :  $\circ$ ,  $n = 2$ ;  $\square$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ;  $\diamond$ ,  $n = 8$ ;  $*$ ,  $n = 10$ ; e)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$ ;  $\diamond$ ,  $[C_4C_1im][BF_4]$  oraz f)  $\circ$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ ;  $\diamond$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  [Zorebski i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$  [Zorebski i wsp., 2018]



**Rysunek 32.** Porównanie przewodnictwa cieplnego oszacowanego z równania 28 (zielone słupki) z danymi literaturowymi (czerwone słupki) [Ge i wsp., 2007; Tomida i wsp., 2006a; Fröba i wsp., 2010; Tenney i wsp., 2014; Li i wsp., 2018] w temperaturze 313,15 K, <sup>1</sup> [Zorebski i wsp., 2018]

## 10.2. Badania pod wysokimi ciśnieniami

Na podstawie wykonanych pomiarów fazowej prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia oraz gęstości i właściwej izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym obliczono wykorzystując metodę akustyczną gęstość, izobaryczną pojemność cieplną, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, współczynniki ściśliwości izoentropowej oraz izotermicznej, izochoryczną pojemność cieplną, ciśnienie wewnętrzne dla poszczególnych cieczy jonowych w zakresie (temperatury i ciśnienia) odpowiadającym termodynamicznie poprawnej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej (Tablica 7).

### 10.2.1. Wyznaczanie związku $p\rho T$ metodą akustyczną

Znajomość wpływu ciśnienia na zachowanie się materii ma duże znaczenie dla nauki i technologii zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. W szczególności jest to ważne dla fazy ciekłej, gdzie związek pomiędzy ciśnieniem, temperaturą i objętością,  $pVT$ , jest dużo bardziej skomplikowany niż dla gazów. Dla cieczy jonowych, gdzie występuje całe spektrum oddziaływań i założenia teoretyczne często zawodzą, aby znaleźć równania dobrze opisujące relację  $pVT$ , uzyskiwanie danych eksperymentalnych jest niezbędne.

Związek  $pVT$  można wyznaczyć w sposób bezpośredni i pośredni. Metody bezpośrednie polegają na pomiarze ciśnienia, objętości lub temperatury w funkcji dwóch pozostałych zmiennych, ale najczęściej jest to pomiar objętości w funkcji  $p$  i  $T$ . Jednak

w przypadku cieczy jonowych są to pomiary wykonywane rzadko. W literaturze dostępne są wyniki bezpośrednich pomiarów objętości w funkcji  $p$  i  $T$  dla  $[C_4C_{1im}][NTf_2]$  [Wojnarowska i wsp., 2014],  $[C_8C_{1im}][NTf_2]$  [Paluch i wsp., 2015],  $[C_nC_{1im}][BF_4]$  ( $n = 4, 6, 8$ ) [Gu i Brennecke, 2002; Tomida i wsp., 2006b; Machida i wsp., 2008],  $[C_nC_{1im}][PF_6]$  ( $n = 4, 6, 8$ ) [Gu i Brennecke, 2002; Tomida i wsp., 2006b; Machida i wsp., 2008] czy dimetylofosforanów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych  $[C_nC_{1im}][DMP]$  ( $n = 2, 4$ ) [Hiraga i wsp., 2017] wykonane dylatometrem.

W przypadku pomiarów pośrednich wykorzystuje się relacje termodynamiczne pomiędzy objętością, a różnymi właściwościami cieczy takimi jak: gęstość, pojemność cieplna czy prędkość propagacji fali ultradźwiękowej [Wilhelm, 2010; Dzida i wsp., 2017]. Właściwości wolumetryczne czystych cieczy jonowych opierające się na wysokociśnieniowych pomiarach gęstości (relacja  $p\rho T$ ) są najliczniej prezentowane w literaturze (**rozdział 5.1. Wysokociśnieniowe badania gęstości**), ale jest to wciąż mało w stosunku do całkowitej liczby dostępnych cieczy jonowych [Kazakov i wsp., 2018].

Znaczącą pozycję wśród metod stosowanych do uzyskiwania doświadczalnej zależności pomiędzy ciśnieniem, temperaturą i gęstością zajmuje metoda akustyczna wykorzystywana w niniejszej pracy. Jakkolwiek jest to metoda pośrednia, to jednak prowadzi do uzyskania wyników o wysokiej wiarygodności [Dzida i wsp., 2017].

W niniejszej pracy związek  $p\rho T$  został wyznaczony metodą akustyczną z doświadczalnej prędkości propagacji ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia oraz gęstości i właściwej izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym, wykorzystując metodę zaproponowaną przez Suna i wsp. [Sun i wsp., 1988], bazującą na znanych relacjach termodynamicznych:

$$\Delta\rho = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{1}{u^2} + \frac{\alpha_p^2 T}{c_p} \right) dp \approx \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{u^2} dp + \frac{\alpha_p^2 T}{c_p} \Delta p, \quad (29)$$

$$c_p(p_2) \approx c_p(p_1) - (T/\rho) \{ \alpha_p^2 + (\partial\alpha_p/\partial T)_p \} \Delta p, \quad (30)$$

gdzie  $c_p(p_2)$  i  $c_p(p_1)$  to właściwa izobaryczna pojemność cieplna odpowiednio pod ciśnieniem  $p_2$  i  $p_1$ ,  $\Delta p = p_2 - p_1$ . Pierwszy człon równania 29 oblicza się całkując wielomian (równanie 18) opisujący doświadczalną prędkość ultradźwięków w funkcji ciśnienia. Drugi człon równania 29, który wnosi niewielki wkład, wyznaczany jest metodą iteracyjną. Wynikiem obliczeń jest gęstość oraz właściwa izobaryczna pojemność cieplna w funkcji temperatury i ciśnienia. Procedura obliczeniowa została opisana szczegółowo przez Marcza i wsp. [Marczak i wsp., 1999].



### 10.2.2. Gęstość w funkcji temperatury i ciśnienia

Wyniki obliczonej gęstości metodą akustyczną dla badanych cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia zebrano w [Dodatku A \(Tablica A25\)](#) oraz przedstawiono w funkcji ciśnienia dla temperatury 318,15 K na [Rysunku 33](#). Błąd wyznaczania gęstości wynosi  $5 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Temperaturową i ciśnieniową zależność gęstości opisano równaniem Taita ([równania 6 i 7](#)), a współczynniki  $C$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  dla badanych cieczy jonowych zawarto w [Dodatku A \(Tablica A26\)](#).

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Zestawienie danych wysokociśnieniowych gęstości opublikowanych dla cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań można znaleźć w [Tablicy 2](#). Najlepszą zgodność uzyskano dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  z odchyleniami odpowiednio  $RD = -0,032 \div -0,002\%$ ;  $AARD = 0,015\%$  [[Safarov i wsp., 2017](#)] ([Rysunek B31 w Dodatku B](#)) oraz  $RD = -0,04\% \div 0,04\%$ ;  $AARD = 0,02\%$  [[Hiraga i wsp., 2015](#)] ([Rysunek B46 w Dodatku B](#)). Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  z odchyleniami  $RD = 0,45 \div 0,51\%$ ;  $AARD = 0,48\%$  w porównaniu do danych opublikowanych przez Królikowską i Hofmana [[Królikowska i Hofman, 2012](#)] oraz  $RD = 0,44 \div 0,65\%$ ;  $AARD = 0,56\%$  w porównaniu do gęstości uzyskanych przez Klomfara i wsp. [[Klomfar i wsp., 2015a](#)] ([Rysunek B39 w Dodatku B](#)). Szczegółowa analiza dla pozostałych cieczy jonowych znajduje się w [Dodatku B](#).

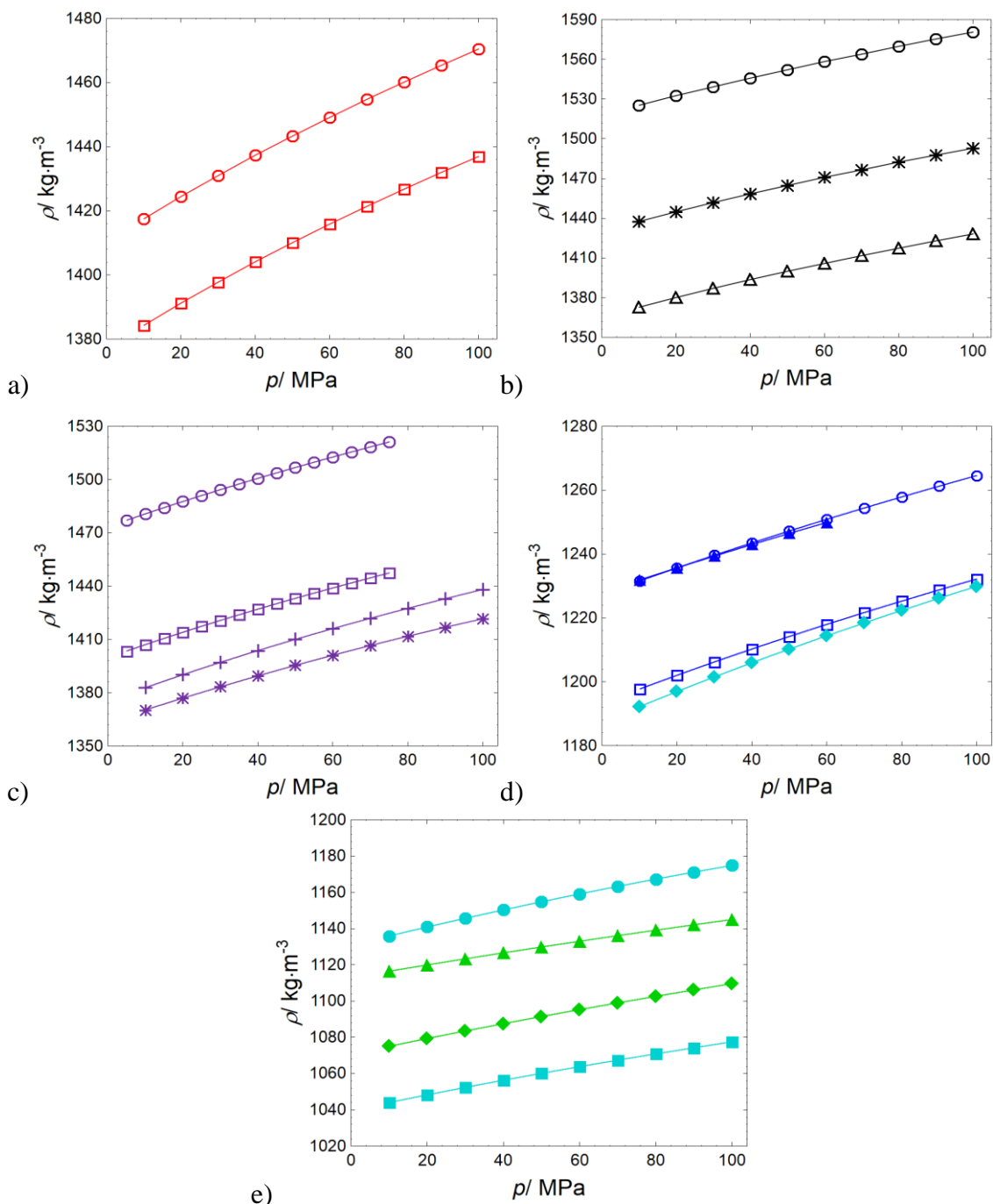
### 10.2.3. Izobaryczna pojemność cieplna w funkcji temperatury i ciśnienia

Wyniki uzyskanej molowej izobarycznej pojemności dla badanych cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia zamieszczono w [Dodatku A \(Tablica A27\)](#) oraz przedstawiono w funkcji ciśnienia dla temperatury 318,15 K na [Rysunku 34](#). Błąd wyznaczania izobarycznej pojemności cieplnej wynosi  $1 \cdot 10^{-2} C_p \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

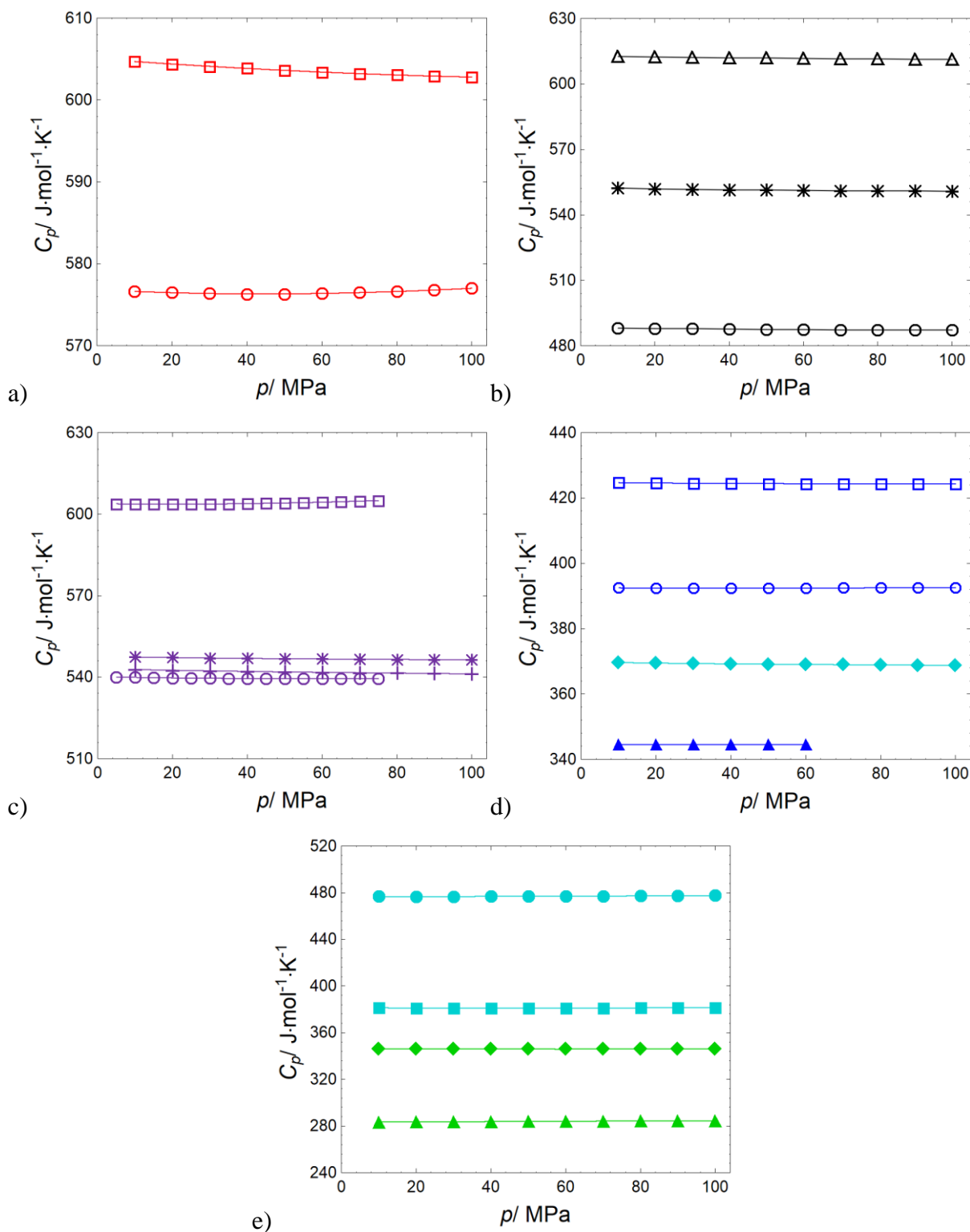
**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.**  $C_p$  w funkcji ciśnienia (0,1 – 60 MPa) i temperatury (283,15–323,15 K) dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  zmierzona mikrokalorymetrem DSC II (Setaram) opublikowali Sanmamed i wsp. [[Sanmamed i wsp., 2010a](#)]. Odchylenia wynoszą  $RD = -2,0 \div -1,3\%$ ;  $AARD = 1,7\%$ . Jest to bardzo dobra zgodność. Poza eksperymentalnymi danymi  $C_p$  w funkcji temperatury i ciśnienia, opublikowano również obliczoną izobaryczną pojemność cieplną dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  do 140 MPa [[Safarov i wsp., 2014](#)] oraz dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  do 150 MPa [[Gomes de Azevedo i wsp., 2005b](#)]. Odchylenia wynoszą odpowiednio  $RD = -3,0 \div -2,9\%$ ,  $AARD = 3,0\%$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  oraz  $RD = -3,0 \div -1,5\%$ ,  $AARD = 2,5\%$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ . Dodatkowo w pracy Musiał i wsp. również



porównano izobaryczne pojemności cieplne w funkcji ciśnienia obliczone dwiema metodami (metoda akustyczna i densytometryczna) dla  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$ , a uzyskana zgodność jest bardzo dobra i wynosi  $RD = -1,3 \div -0,5\%$  i  $AARD = 0,8\%$  [Musiał i wsp., 2019].



**Rysunek 33.** Gęstość w funkcji ciśnienia w temperaturze 318,15 K dla a)  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$  [Musiał i wsp., 2017];  $\square$ ,  $n = 4$  [Musiał i wsp., 2017]; b)  $[C_npy][NTf_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $*$ ,  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ; d)  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4C_1im][BF_4]$  oraz e)  $\bullet$ ,  $[C_2C_1im][DEP]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_4C_1im][OAc]$



**Rysunek 34.** Molowa izobaryczna pojemność cieplna w funkcji ciśnienia w temperaturze 318,15 K dla a)  $[C_n C_1 \text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$  [Musiał i wsp., 2017];  $\square$ ,  $n = 4$  [Musiał i wsp., 2017]; b)  $[C_n \text{py}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $*$ ,  $[C_4 C_1 \text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][C_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2 C_2 \text{im}][C_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][C_1 \text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{BF}_4]$  oraz e)  $\bullet$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{DEP}]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{SCN}]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][C(\text{CN})_3]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{OAc}]$

#### 10.2.4. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury i ciśnienia

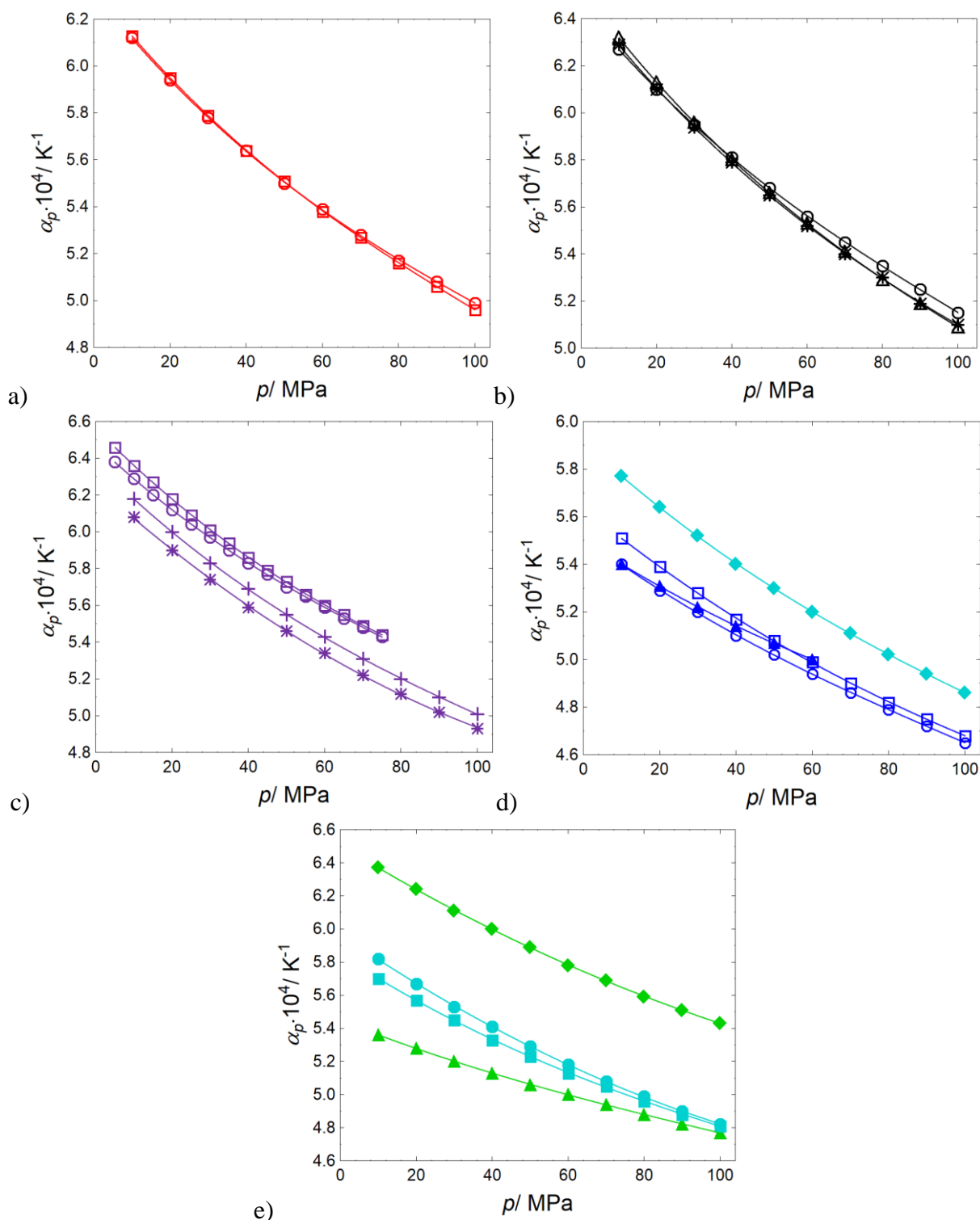
Wyniki obliczonego współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej (korzystając z równania 8) dla badanych cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia zebrano w Dodatku A (Tablica A28), a przykładowe wyniki w temperaturze 318,15 K przedstawiono na Rysunku 35. Błąd wyznaczania współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej wynosi  $1 \cdot 10^{-2} \alpha_p \text{ K}^{-1}$ .

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Najlepszą zgodność z danymi literaturowymi uzyskano dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  oraz  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , z odchyleniami odpowiednio  $RD = -0,4 \div 0,6\%$ ;  $AARD = 0,2\%$  [Safarov i wsp., 2017] (Rysunek B32a w Dodatku B),  $RD = -0,4 \div 1,0\%$ ;  $AARD = 0,3\%$  [Hiraga i wsp., 2015] (Rysunek B47a w Dodatku B) oraz  $RD = -0,5 \div 0,3\%$  i  $AARD = 0,4\%$  [Gaciño i wsp., 2011] (Rysunek B16a w Dodatku B). Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ;  $RD = -11,5 \div -10,5\%$  i  $AARD = 11,1\%$  dla  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  oraz  $RD = -11,4 \div -10,4\%$  i  $AARD = 10,9\%$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek B5a w Dodatku B). Szczegółowa analiza dla pozostałych cieczy jonowych znajduje się w Dodatku B.

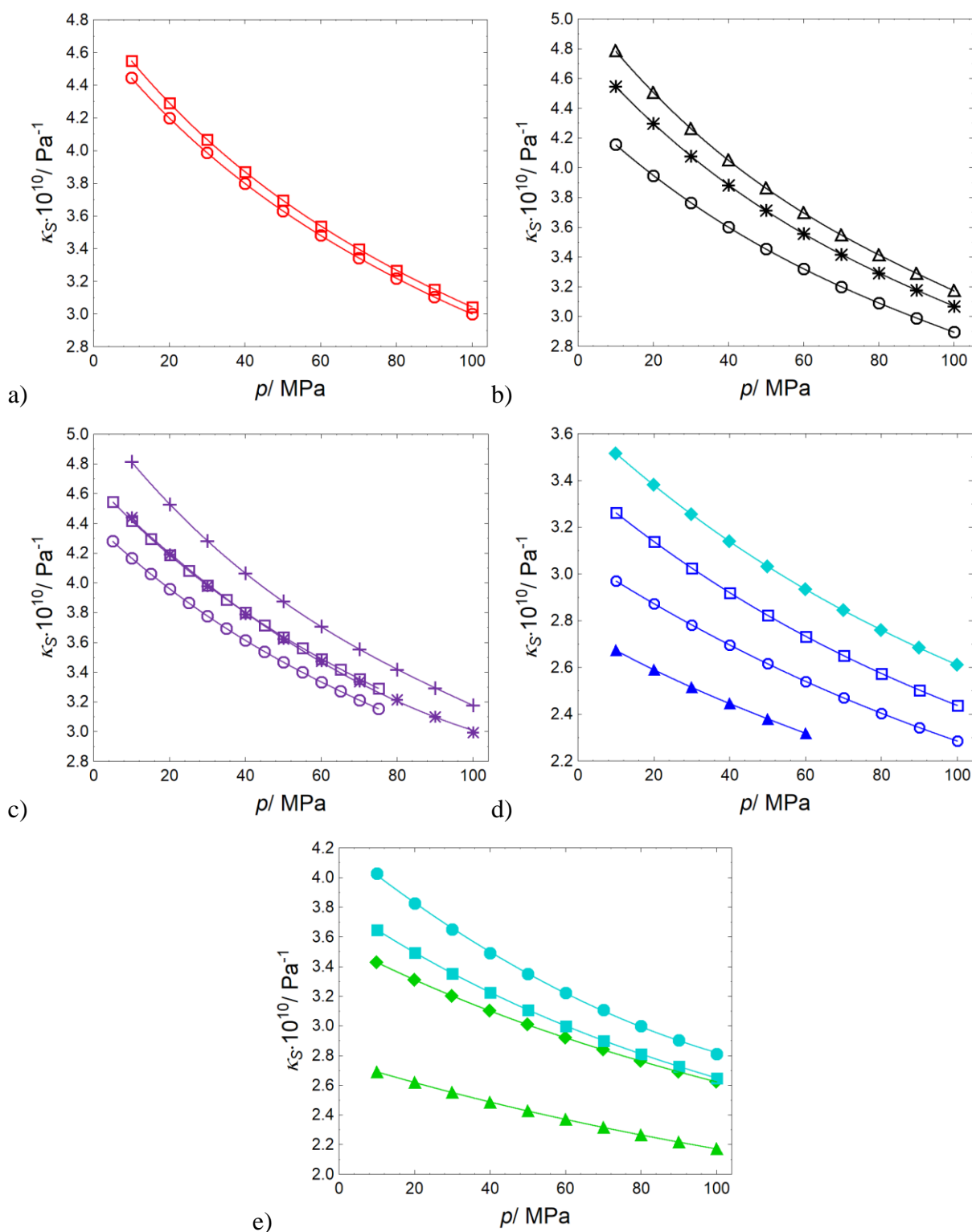
#### 10.2.5. Współczynnik ściśliwości izoentropowej w funkcji temperatury i ciśnienia

Wyniki obliczonego współczynnika ściśliwości izoentropowej (korzystając z równania 24) dla badanych cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia zestawiono w Dodatku A (Tablica A29). Na Rysunku 36 przedstawiono przykładową zależność współczynnika ściśliwości izoentropowej od ciśnienia w temperaturze 318,15 K, przebieg pozostałych izoterm jest podobny. Błąd wyznaczania współczynnika ściśliwości izoentropowej wynosi  $1,5 \cdot 10^{-3} \kappa_S \text{ Pa}^{-1}$ .

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Współczynniki ściśliwości izoentropowej w funkcji ciśnienia opublikowano dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  do 140 MPa [Safarov i wsp., 2014] oraz dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  do 150 MPa [Gomes de Azevedo i wsp., 2005b]. Odchylenia wynoszą odpowiednio  $RD = -0,1 \div 5,0\%$ ,  $AARD = 2,1\%$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  oraz  $RD = -0,6 \div 0,3\%$ ,  $AARD = 0,4\%$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ . W pracy Musiał i wsp. również porównano współczynniki ściśliwości izoentropowej w funkcji ciśnienia obliczone dwiema metodami (metoda akustyczna i densytometryczna) dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ , a uzyskana zgodność jest dobra i wynosi  $RD = -2,44 \div -0,08\%$  oraz  $AARD = 1,56\%$  [Musiał i wsp., 2019].



**Rysunek 35.** Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia w temperaturze 318,15 K dla a)  $[C_n C_1 \text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$  [Musiał i wsp., 2017];  $\square$ ,  $n = 4$  [Musiał i wsp., 2017]; b)  $[C_n \text{py}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $*$ ,  $[C_4 C_1 \text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2 C_2 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_1 \text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{BF}_4]$  oraz e)  $\bullet$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{DEP}]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{SCN}]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{OAc}]$



**Rysunek 36.** Współczynnik ściśliwości izoentropowej w funkcji ciśnienia w temperaturze 318,15 K dla a)  $[C_n C_1 \text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$  [Musiał i wsp., 2017];  $\square$ ,  $n = 4$  [Musiał i wsp., 2017]; b)  $[C_n \text{py}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $*$ ,  $[C_4 C_1 \text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2 C_2 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_1 \text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{BF}_4]$  oraz e)  $\bullet$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{DEP}]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{SCN}]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{OAc}]$

### 10.2.6. Współczynnik ściśliwości izotermicznej w funkcji temperatury i ciśnienia

Wyniki obliczonego współczynnika ściśliwości izotermicznej (korzystając z równania 25) dla badanych cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia zebrano w Dodatku A (Tablica A30), a przykładowe wyniki w temperaturze 318,15 K pokazano na Rysunku 37. Błąd wyznaczania współczynnika ściśliwości izotermicznej wynosi  $5 \cdot 10^{-3} \kappa_T \text{ Pa}^{-1}$ .

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Najlepszą zgodność uzyskano ponownie dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  z odchyleniami odpowiednio  $RD = -1,73 \div 0,20\%$  i  $AARD = 1,14\%$  [Safarov i wsp., 2017] (Rysunek B32b w Dodatku B). Najgorszą zgodność uzyskano natomiast dla  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; odchylenia wynoszą  $RD = 17,6 \div 28,1\%$  i  $AARD = 22,6\%$  [Jacquemin i wsp., 2008a] (Rysunek B22b w Dodatku B). Szczegółowa analiza dla pozostałych cieczy jonowych znajduje się w Dodatku B.

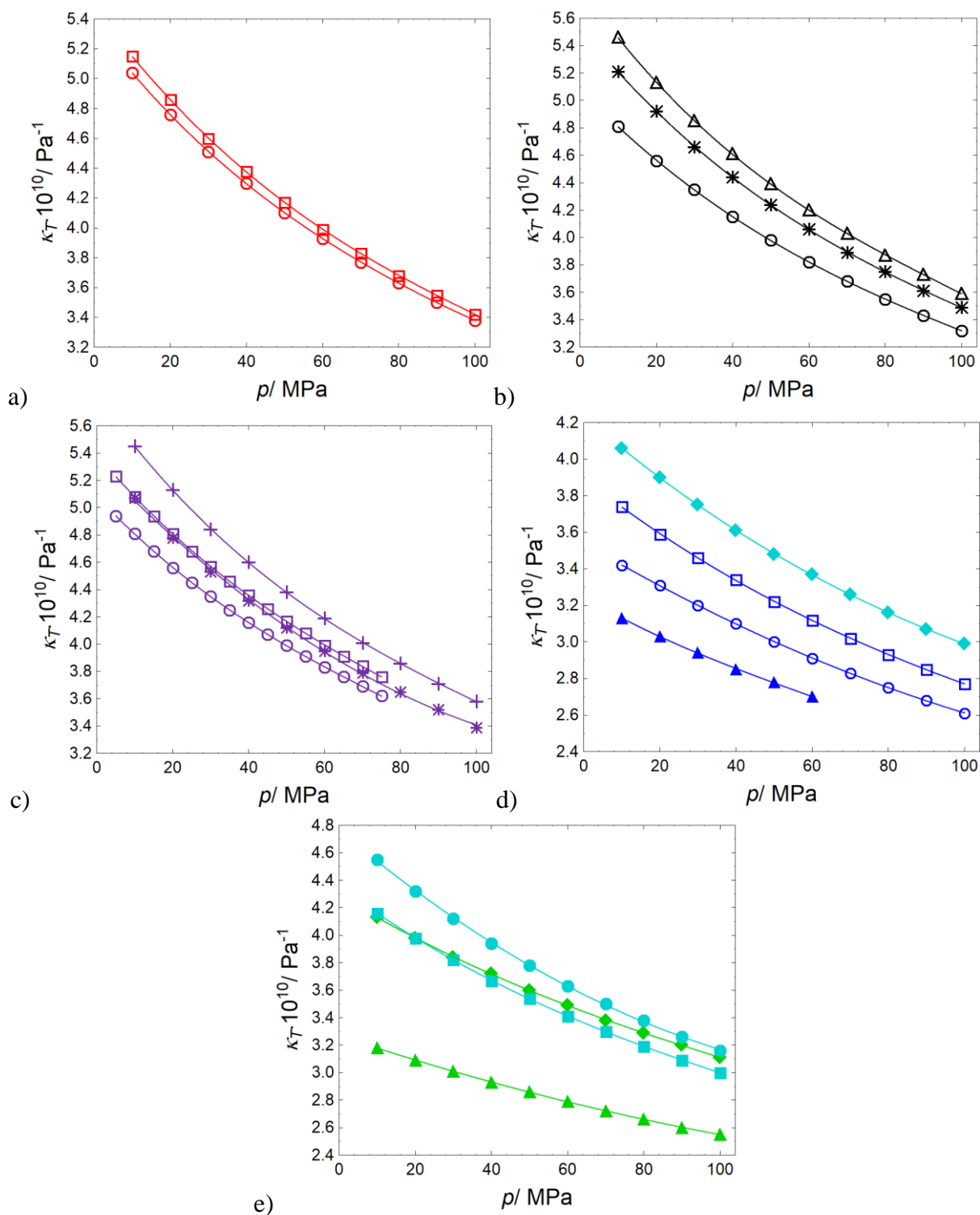
### 10.2.7. Izochoryczna pojemność cieplna w funkcji temperatury i ciśnienia

Wyniki uzyskanej molowej izochorycznej pojemności cieplnej (korzystając z równania 26) dla badanych cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia zebrano w Dodatku A (Tablica A31) oraz przedstawiono w funkcji ciśnienia dla temperatury 318,15 K na Rysunku 38. Błąd wyznaczania molowej izochorycznej pojemności cieplnej wynosi  $2 \cdot 10^{-2} C_V \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Obliczoną izochoryczną pojemność cieplną w funkcji ciśnienia opublikowano dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  do 140 MPa [Safarov i wsp., 2014] oraz dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  do 150 MPa [Gomes de Azevedo i wsp., 2005b]. Odchylenia wynoszą odpowiednio  $RD = -2,7 \div -2,0\%$ ,  $AARD = 2,5\%$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  oraz  $RD = -2,7 \div -1,3\%$ ,  $AARD = 2,1\%$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ . Dodatkowo w pracy Musiał i wsp. porównano wyniki izochorycznej pojemności cieplnej obliczone dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  przy użyciu równania 27 oraz równania:

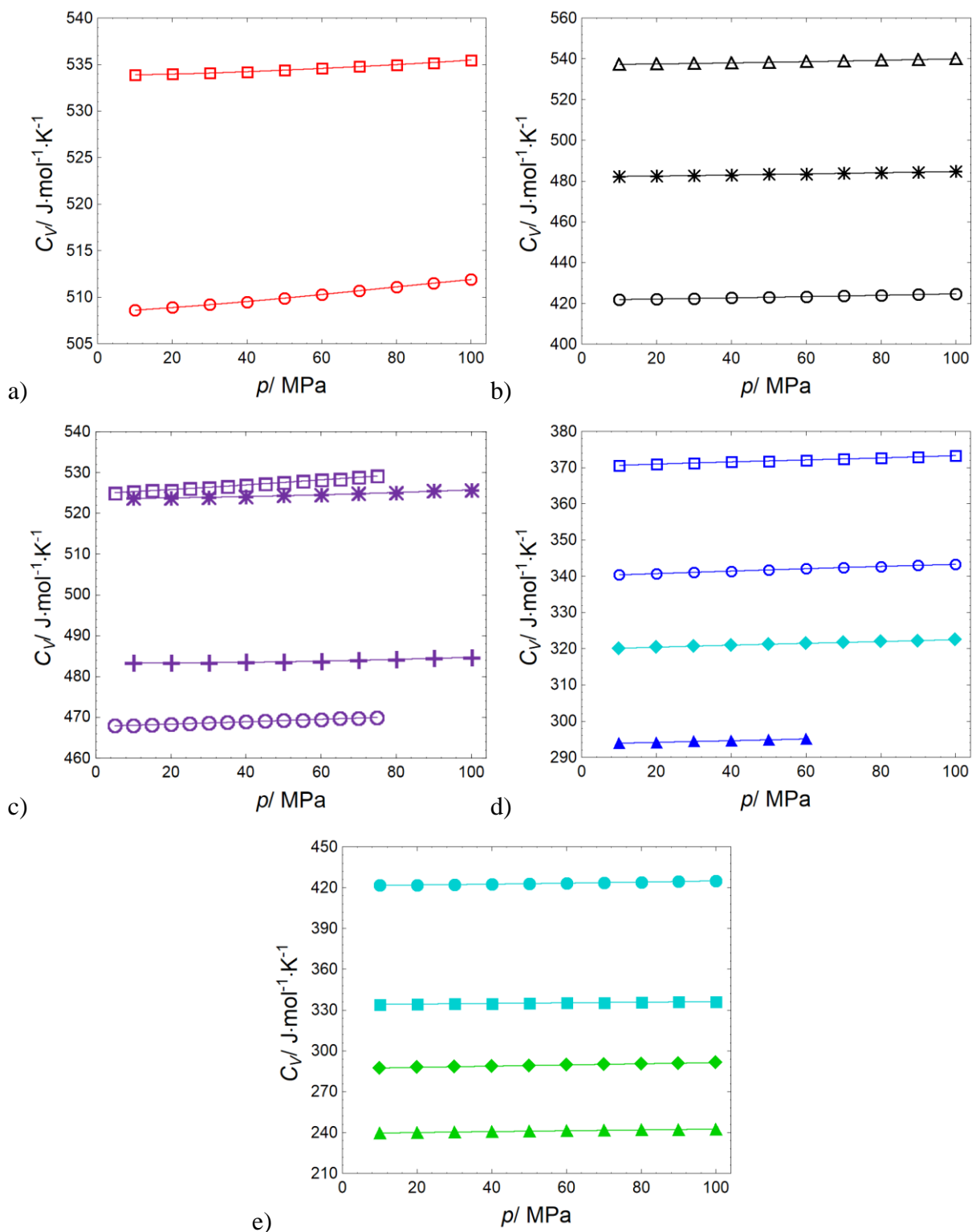
$$C_V = C_p - \frac{\alpha_p^2 \cdot T \cdot V_m}{\rho^{-1} \cdot (\partial \rho / \partial p)_T}, \quad (31)$$

stosując eksperymentalne dane gęstości w funkcji temperatury i ciśnienia, a uzyskana zgodność jest dobra i wynosi  $RD = -2,0 \div -0,8\%$ ,  $AARD = 1,2\%$  [Musiał i wsp., 2019].



**Rysunek 37.** Współczynnik ściśliwości izotermicznej w funkcji ciśnienia w temperaturze 318,15 K dla a)  $[C_n C_1 \text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$  [Musiał i wsp., 2017];  $\square$ ,  $n = 4$  [Musiał i wsp., 2017]; b)  $[C_n \text{py}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $*$ ,  $[C_4 C_1 \text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2 C_2 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\blacktriangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_1 \text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{BF}_4]$  oraz e)  $\bullet$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{DEP}]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{SCN}]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{OAc}]$





**Rysunek 38.** Molowa izochoryczna pojemność ciepła w funkcji ciśnienia w temperaturze 318,15 K dla a)  $[C_n C_1 \text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$  [Musiał i wsp., 2017];  $\square$ ,  $n = 4$  [Musiał i wsp., 2017]; b)  $[C_n \text{py}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_4 C_1 C_1 \text{im}][\text{NTf}_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $*$ ,  $[C_4 C_1 \text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ; d)  $\bigcirc$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\square$ ,  $[C_2 C_2 \text{im}][\text{C}_2 \text{SO}_4]$  [Dzida i wsp., 2018];  $\triangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}_1 \text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\blacklozenge$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{BF}_4]$  oraz e)  $\bullet$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{DEP}]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{SCN}]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_2 C_1 \text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_4 C_1 \text{im}][\text{OAc}]$

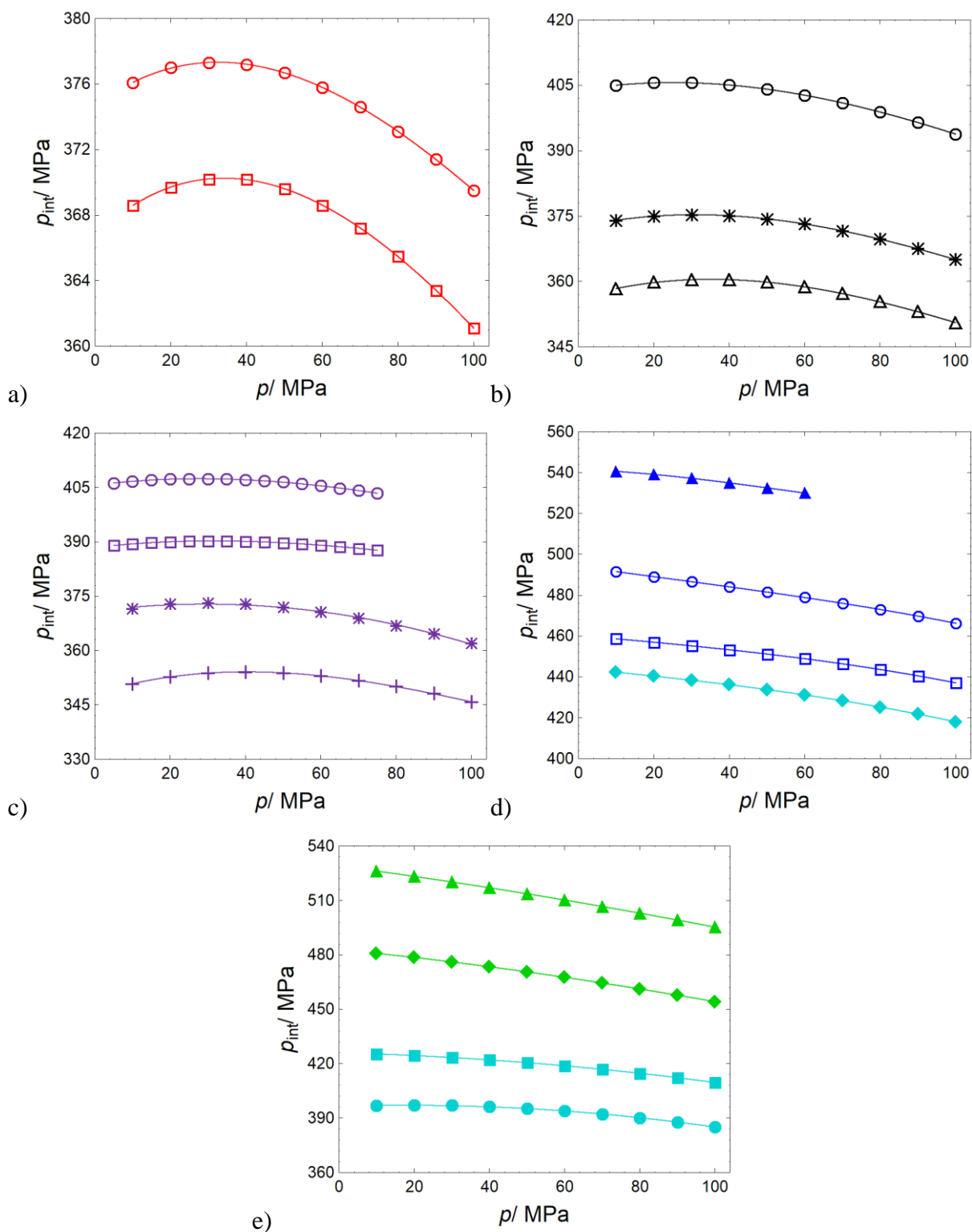
### 10.2.8. Ciśnienie wewnętrzne w funkcji temperatury i ciśnienia

Wyniki uzyskanego ciśnienia wewnętrznego (korzystając z [równania 27](#)) dla badanych cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia przedstawiono w [Dodatku A \(Tablica A32\)](#) oraz przedstawiono w funkcji ciśnienia dla temperatury 318,15 K na [Rysunku 39](#). Błąd wyznaczania ciśnienia wewnętrznego wynosi  $2 \cdot 10^{-2} p_{\text{int}} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.** Niestety uzyskane wyniki dla powyższych cieczy jonowych tylko częściowo pokrywają się z danymi literaturowymi, co szczegółowo zaprezentowano w pracy Zorębskiego i wsp. [[Zorębski i wsp., 2019](#)]. Nieścisłości pojawiają się głównie dla cieczy jonowych z szeregow  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ , gdzie literaturowych danych jest najwięcej [[Zorębski i wsp., 2016b](#)]. Przykładowo jak podaje Zorębski i wsp. [[Zorębski i wsp., 2019](#)] dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  względne odchylenia wynoszą od  $-3,2\%$  [[Sas i wsp., 2018](#)] do  $6,3\%$  [[Gardas i wsp., 2008](#)]. W przypadku pozostałych badanych cieczy jonowych, które nie zostały przedstawione i porównane w pracy Zorębskiego i wsp. [[Zorębski i wsp., 2019](#)], znaleziono dane  $p_{\text{int}}$  w funkcji ciśnienia dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  [[Safarov i wsp., 2014](#)], dla których uzyskana zgodność z danymi zaprezentowanymi w niniejszej pracy jest dobra. W obu przypadkach ciśnienie wewnętrzne maleje ze wzrostem ciśnienia oraz występuje punkt przecięcia przy około 80 MPa. Odchylenia wynoszą  $RD = -3,8 \div 1,6\%$ ,  $AARD = 1,5\%$ . Dodatkowo w pracy Musiał i wsp. porównano wyniki ciśnienia wewnętrznego obliczone dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  przy użyciu [równania 27](#) oraz równania:

$$p_{\text{int}} = T \cdot \left( \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \right) - p = \left[ T \cdot \alpha_p \cdot (\rho^{-1} \cdot (\partial \rho / \partial p)_T)^{-1} \right] - p, \quad (32)$$

stosując eksperymentalne dane gęstości w funkcji temperatury i ciśnienia, a uzyskana zgodność wynosi  $RD = -0,11 \div 3,1\%$ ,  $AARD = 1,3\%$  [[Musiał i wsp., 2019](#)].



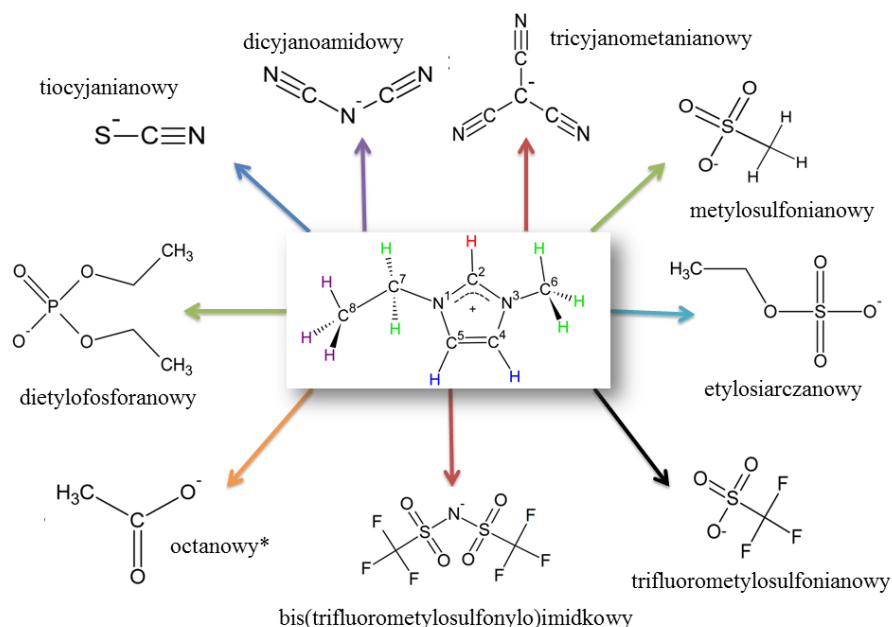
**Rysunek 39.** Ciśnienie wewnętrzne w funkcji ciśnienia w temperaturze 318,15 K dla  
a)  $[C_nC_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 3$  [Zorębski i wsp., 2019];  $\square$ ,  $n = 4$  [Zorębski i wsp., 2019];  
b)  $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ :  $\bigcirc$ ,  $n = 2$ ;  $*$ ,  $n = 4$ ;  $\triangle$ ,  $n = 6$ ; c)  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorębski i wsp., 2019];  $\square$ ,  $[C_4C_1C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorębski i wsp., 2019];  $*$ ,  $[C_4C_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ ;  $+$ ,  $[N_{4111}][\text{NTf}_2]$ ;  
d)  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1\text{im}][C_2\text{SO}_4]$  [Zorębski i wsp., 2019];  $\square$ ,  $[C_2C_2\text{im}][C_2\text{SO}_4]$  [Zorębski i wsp., 2019];  $\triangle$ ,  $[C_2C_1\text{im}][C_1\text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019];  $\diamond$ ,  $[C_4C_1\text{im}][\text{BF}_4]$  oraz  
e)  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1\text{im}][\text{DEP}]$ ;  $\triangle$ ,  $[C_2C_1\text{im}][\text{SCN}]$ ;  $\diamond$ ,  $[C_2C_1\text{im}][C(\text{CN})_3]$ ;  $\square$ ,  $[C_4C_1\text{im}][\text{OAc}]$

## 11. Dyskusja wyników i wnioski

Otrzymane wyniki (uzyskane z około 2000 punktów pomiarowych) pozwalają na dyskusję o charakterze poznawczym, obejmującą wpływ temperatury, ciśnienia oraz budowy cieczy jonowych na właściwości termodynamiczne oraz akustyczne, jak również użytkowym, pod kątem potencjalnych zastosowań badanych cieczy jonowych.

### 11.1. Wpływ budowy anionu cieczy jonowych na właściwości akustyczne i termodynamiczne

Wpływ budowy anionu został zbadany na podstawie cieczy jonowych z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym i anionami:  $[\text{DEP}]^-$ ,  $[\text{SCN}]^-$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{C}_1\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ ,  $[\text{TFO}]^-$ ,  $[\text{NTf}_2]^-$  (Rysunek 40). Do porównań wybrano też jedną ciecz jonową z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  o większym stopniu czystości ( $> 98\%$ ) niż  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  ( $> 97\%$ ) (Rysunek 40). Wybrane aniony charakteryzują się różną strukturą, gęstością ładunku, symetrią oraz zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych [Hunt i wsp., 2015].



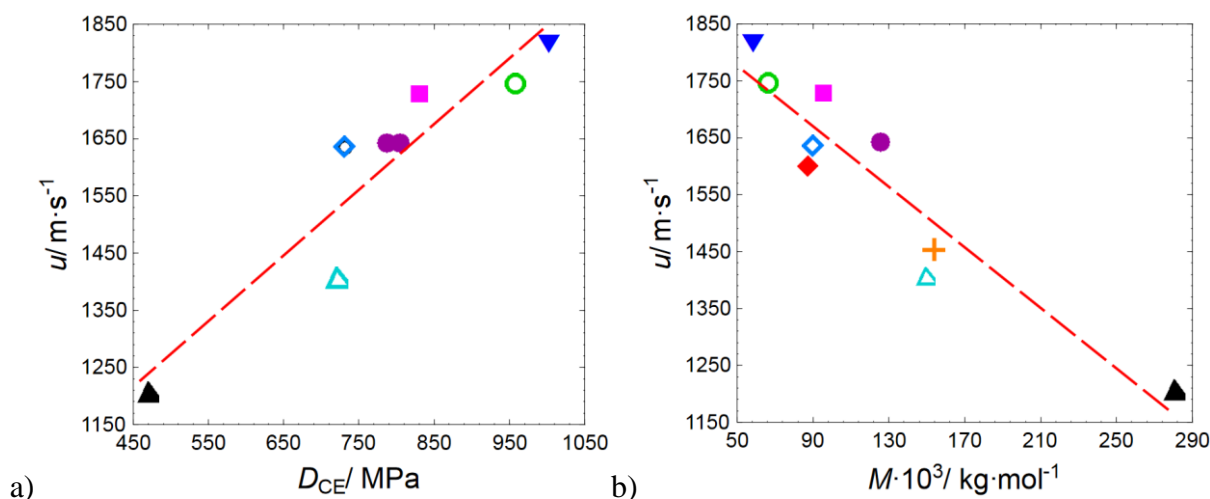
**Rysunek 40.** Struktura kationu  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$  oraz struktury analizowanych anionów (\*anion porównywany w połączeniu z  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ )

Zdolność tworzenia wiązań wodorowych maleje w szeregu:  $[\text{OAc}]^- > [\text{DEP}]^- > [\text{C}_1\text{SO}_3]^- > [\text{C}_2\text{SO}_4]^- > [\text{SCN}]^- > [\text{N}(\text{CN})_2]^- > [\text{TFO}]^- > [\text{NTf}_2]^-$  [Hunt i wsp., 2015]. Anion

[OAc] jest nawet zdolny do rozrywania sieci wiązań wodorowych w celulozie [Kosan i wsp., 2008; Pinkert i wsp., 2009]. W [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc] nie tylko wiązania wodorowe są najsilniejsze, ale również energia oddziaływań kulombowskich jest największa [Fumino i Ludwig, 2014]. Natomiast między kationem [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]<sup>+</sup>, a anionem [C(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> wiązania wodorowe się nie tworzą [Chaban, 2015]. W [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C(CN)<sub>3</sub>] słaba koordynacja kation-anion i brak wiązania wodorowego między kationem, a symetrycznym anionem [C(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> powodują, że charakteryzuje się on najmniejszą lepkością pośród cieczy jonowych z kationem imidazoliowym [Chaban, 2015]. Anion [C(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> posiada trzy równoważne miejsca oddziaływania, grupy cyjanowe, połączone z centralnym atomem węgla, który jest naładowany ujemnie. Ponadto, symetria sugeruje, że oddziaływanie anion-kation z udziałem tego anionu jest stosunkowo słabe ze względu na konkurencję pomiędzy trzema równoważnymi grupami cyjanowymi. W wyniku rywalizacji pomiędzy grupami cyjanowymi żadna z nich nie jest w stanie zbliżyć się do C<sup>2</sup>-H wystarczająco blisko, aby utworzyć wiązanie wodorowe. Warto jednak podkreślić, że anion [C(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> tworzy podobnie jak [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> i [SCN]<sup>-</sup> wiązanie wodorowe z wodą (pomiędzy atomem azotu w anionie i atomem wodoru w wodzie) [Chaban, 2015] jednak dużo słabsze, ponieważ ze wzrastającą liczbą grup -CN zdolność akceptorowa tych anionów maleje co jest konsekwencją zmian w rozkładzie ładunku [Khan i wsp., 2015]. Przy tych wszystkich rozważaniach należy pamiętać, że wiązania wodorowe w przypadku cieczy jonowych zaburzają „sieć” oddziaływań kulombowskich osłabiając sumaryczne oddziaływania między kationem i anionem, co dokumentują Fumino i Ludwig dla cieczy jonowych z anionem [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [Fumino i Ludwig, 2014]. Dlatego to właśnie symetria jonów jak również wkład wszystkich oddziaływań: kulombowskich, van der Waalsa, wodorowych, oddziaływań  $\pi$ , jest ważny i dlatego tak trudny do analizy. Wszystkie uogólnienia mogą być tylko jakościowe, ponieważ zmiana anionu na inny przekłada się na szereg zmian w oddziaływaniach jak i we właściwościach. To wszystko pokazuje jak bardzo ciecze jonowe są trudnym przedmiotem badań. Można stwierdzić, że często porównuje się nieporównywalne.

Biorąc pod uwagę entalpię parowania,  $\Delta H_{\text{par}}$  (298,15 K) (która odzwierciedla energię oddziaływań międzycząsteczkowych, pamiętając, że aprotyczne ciecze jonowe parują jako obojętne pary jonowe bądź też ich agregaty [Zaitsau i wsp., 2012, 2018]), analizowane ciecze ułożyłby się w szereg [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][SCN] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][N(CN)<sub>2</sub>] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C<sub>1</sub>SO<sub>3</sub>] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DEP] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][C(CN)<sub>3</sub>] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][TFO] > [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] [Wei i wsp., 2015; Zaitsau i wsp., 2012, 2018]. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej maleje natomiast w szeregu [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][SCN] > [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][N(CN)<sub>2</sub>] >

$[C_2C_1im][C_1SO_3] > [C_2C_1im][C_2SO_4] > [C_2C_1im][C(CN)_3] > [C_2C_1im][TFO] > [C_2C_1im][NTf_2]$  co jakościowo odwzorowuje malejące  $\Delta H_{par}$  oraz gęstości energii kohezji  $D_{CE}$  (Rysunek 41a), obliczonej przy użyciu entalpii parowania ( $D_{CE} = (\Delta H_{par} - RT) \cdot V_m^{-1}$ ).  $[C_4C_1im][OAc]$  oraz  $[C_2C_1im][DEP]$  w tym wypadku nie były brane pod uwagę, ponieważ w temperaturze 298,15 K uzyskana prędkość nie jest wielkością termodynamiczną – Tablica A3 w Dodatku A.



**Rysunek 41.** Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej a) w funkcji gęstości energii kohezji  $D_{CE}$  w temperaturze 298,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym dla  $\blacktriangledown$ ,  $[C_2C_1im][SCN]$ ;  $\bigcirc$ ,  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_2C_1im][C_1SO_3]$ ;  $\bullet$ ,  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$ ;  $\diamond$ ,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$ ;  $\triangle$ ,  $[C_2C_1im][TFO]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_2C_1im][NTf_2]$  oraz b) w funkcji masy molowej anionu:  $\blacktriangledown$ ,  $[SCN]^-$ ;  $\bigcirc$ ,  $[N(CN)_2]^-$ ;  $\blacksquare$ ,  $[C_1SO_3]^-$ ;  $\bullet$ ,  $[C_2SO_4]^-$ ;  $\diamond$ ,  $[C(CN)_3]^-$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[OAc]^-$ ;  $+$ ,  $[DEP]^-$ ;  $\triangle$ ,  $[TFO]^-$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[NTf_2]^-$  w temperaturze 318,15 K. Do obliczeń  $D_{CE}$  użyto danych literaturowych  $\Delta H_{par}$  [Wei i wsp., 2015; Zaitsau i wsp., 2012, 2018]. Prędkość ultradźwięków w  $[C_2C_1im][NTf_2]$  opublikowali Dzida i wsp. [Dzida i wsp., 2013a]

Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej maleje również ze wzrostem rozmiaru anionu [Dzida i wsp., 2017] co znalazło jakościowe potwierdzenie w uzyskanych wynikach (Rysunek 41b). Prędkość ultradźwięków jest największa w  $[C_2C_1im][SCN]$  o masie molowej anionu wynoszącej  $58,13 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a najmniejsza w  $[C_2C_1im][NTf_2]$  o masie molowej anionu wynoszącej  $280,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Rysunek 41b). Różnica prędkości ultradźwięków między wyżej wymienionymi cieczami w temperaturze 318,15 K wynosi  $608,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  oraz  $550,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , odpowiednio pod ciśnieniem atmosferycznym i pod ciśnieniem 100 MPa. Spośród analizowanych cieczy jonowych zależność prędkości ultradźwięków od ciśnienia jest najsłabsza dla  $[C_2C_1im][SCN]$  (Rysunek 19). Wzrost ciśnienia o 100 MPa powoduje zmianę wynoszącą  $195 \pm 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  w badanym zakresie temperatury. Największe zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej ze wzrostem ciśnienia występują natomiast w  $[C_2C_1im]$

[DEP], gdzie analogiczny wzrost ciśnienia powoduje wzrost wartości  $u$  o  $296 \pm 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w badanym zakresie temperatury.

Spośród analizowanych cieczy jonowych największą gęstością charakteryzuje się  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , a najmniejszą  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  (Rysunek 42a). Różnica pomiędzy  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , a  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  wynosi 31% zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym jak i pod ciśnieniem 100 MPa w temperaturze 318,15 K. Wzrost ciśnienia do 100 MPa w temperaturze 318,15 K powoduje wzrost wartości  $\rho$  o 4% zarówno dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  jak i dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ . Największą izobaryczną pojemnością cieplną również charakteryzuje się  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , najmniejszą natomiast  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ , a różnica między wyżej wymienionymi cieczami wynosi aż 46% pod ciśnieniem atmosferycznym i 45% pod ciśnieniem 100 MPa (Rysunek 42b). Zmiany izobarycznej pojemności cieplnej ze wzrostem ciśnienia do 100 MPa w żadnym przypadku nie przekraczają 0,5%. Największą ściśliwością oraz rozszerzalnością termiczną jak również największymi zmianami tych właściwości wywoływanymi wzrostem ciśnienia charakteryzuje się  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 42c, d, e). Wzrost ciśnienia do 100 MPa w temperaturze 318,15 K powoduje obniżenie wartości  $\kappa_S$ ,  $\kappa_T$  oraz  $\alpha_p$  odpowiednio o 35%, 36% i 21%. Najmniejszą rozszerzalność termiczną i najsłabiej zależną od ciśnienia ma  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  (Rysunek 42c). Podobnie jak w przypadku prędkości propagacji fali ultradźwiękowej wartości skrajne  $\alpha_p$  uzyskano dla cieczy jonowych o skrajnych rozmiarach anionu:  $[\text{NTf}_2]^-$  i  $[\text{SCN}]^-$  (Rysunek 42c). Wzrost ciśnienia do 100 MPa w temperaturze 318,15 K w przypadku  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  powoduje obniżenie wartości o 21%, 22% i 13% odpowiednio dla  $\kappa_S$ ,  $\kappa_T$  oraz  $\alpha_p$ . Najmniejsze wartości  $\kappa_S$  oraz  $\kappa_T$  pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskano dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ . Największe różnice pomiędzy współczynnikami ściśliwości izotermicznej oraz izoentropowej zaobserwowano dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ , a najmniejsze dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  (Rysunek 42d, e) odpowiednio różnica wynosi 17% i 12% pod ciśnieniem atmosferycznym oraz 16% i 11% pod ciśnieniem 100 MPa w temperaturze 318,15 K. Największą izochoryczną pojemnością cieplną charakteryzuje się  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , najmniejszą natomiast  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ , a różnica między wyżej wymienionymi cieczami wynosi 47% pod ciśnieniem atmosferycznym i pod ciśnieniem 100 MPa (Rysunek 42f). Zmiany izochorycznej pojemności cieplnej ze wzrostem ciśnienia do 100 MPa w żadnym przypadku nie przekraczają 2%. Największe wartości  $p_{\text{int}}$  pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskano dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ , a najmniejsze dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 42g), a różnica wynosi 27% pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 318,15 K. Wielkościami najbardziej różnicującymi ciecze jonowe zbudowane z różnych anionów są izobaryczne i izochoryczne pojemności cieplne, które jednocześnie najsłabiej zależą od ciśnienia (w badanym zakresie ciśnienia 0,1–100 MPa) (Rysunek 42b i f).



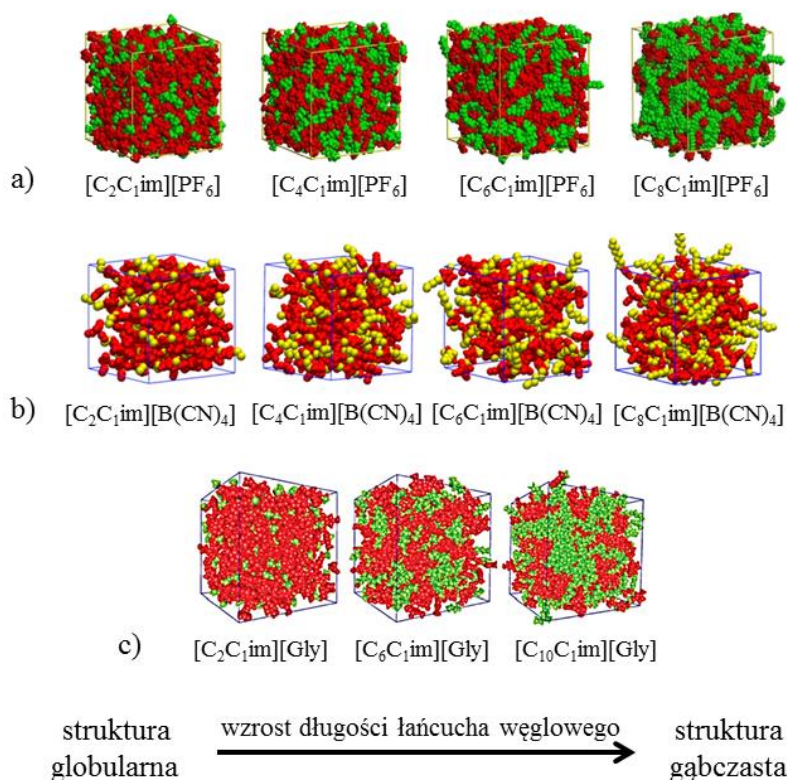


## 11.2. Wpływ długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie cieczy jonowych na właściwości akustyczne i termodynamiczne

### 11.2.1. W jaki sposób zmiana struktury cieczy jonowych z globularnej na gąbczastą znajduje odzwierciedlenie we właściwościach termodynamicznych?

Wpływ długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie w cieczach jonowych na ich właściwości interpretowany jest często w literaturze w oparciu o efekt zmiany struktury z globularnej na gąbczastą, który po raz pierwszy został stwierdzony metodami dynamiki molekularnej dla szeregów: azotanów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych  $[C_nC_1im][NO_3]$  [Wang i Voth, 2005],  $[C_nC_1im][PF_6]$  [Canongia Lopes i Pádua, 2006] (Rysunek 43a) oraz  $[C_nC_1im][NTf_2]$  [Canongia Lopes i Pádua, 2006]. Stwierdzono wówczas, że w cieczach jonowych z alkilowymi łańcuchami bocznymi w kationie, zawierającymi cztery atomy węgla pojawia się wyraźna segregacja na domeny polarne i niepolarne. Widoczne jest przejście od struktur globularnych do gąbczastych. Canongia Lopes i Pádua jako przykłady wpływu tych cech nanostrukturalnych na właściwości cieczy jonowych podają lepkość oraz współczynnik dyfuzji dla szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$ , gdzie zachowanie cieczy z jedną bądź dwiema grupami  $-CH_2-$  różni się od cieczy, która grup tych zawiera cztery bądź więcej [Canongia Lopes i Pádua, 2006].

Przejście, które następuje w cieczach jonowych posiadających podstawnik butylowy w łańcuchu bocznym w kationie potwierdzają również inne wyniki doświadczalne, przykładowo przewodnictwo jonowe [Tokuda i wsp., 2005], rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego [Triolo i wsp., 2007] oraz wyniki obliczeń metodami dynamiki molekularnej [Tsuzuki i wsp., 2009].

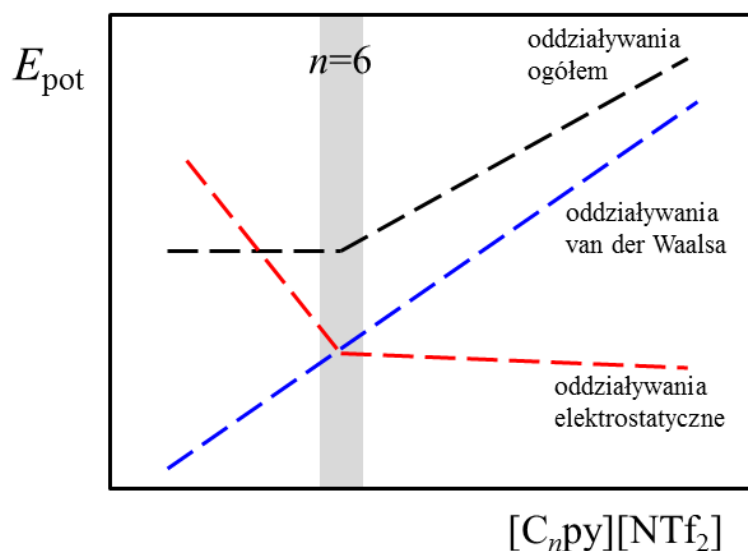


**Rysunek 43.** Rozkład części polarnych pierścienia imidazoliowego i anionu (kolor czerwony) oraz części niepolarniej, czyli podstawnika alkilowego w kationie (kolor zielony lub żółty) dla a)  $[C_nC_1im][PF_6]$  (Reprinted (adapted) with permission from [Canongia Lopes i Pádua, 2006]. Copyright (2006) American Chemical Society – Dodatek C), b)  $[C_nC_1im][B(CN)_4]$  (Reprinted (adapted) with permission from [Koller i wsp., 2017]. Copyright (2017) American Chemical Society – Dodatek C) c)  $[C_nC_1im][Gly]$  [Chen i wsp., 2014; Liu i wsp., 2010] – Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (Dodatek C)

Niektóre uzyskane wyniki doświadczalne i teoretyczne świadczą natomiast o tym, że zmiana struktury molekularnej (nanosegregowanie) pojawia się przy  $[C_6C_1im][NTf_2]$  [Rocha i wsp., 2011, 2012, 2013; Vilas i wsp., 2015; Shimizu i wsp., 2014, 2016; Zaitsau i wsp., 2006; Rodrigues i Santos, 2016] czy perfluorobutanosulfonianie 1-heksylo-3-metyloimidazoliowym  $[C_6C_1im][C_4F_9SO_3]$  [Shimizu i wsp., 2017]. Potwierdzeniem jest między innymi: i) zmiana nachylenia zależności lepkości, entalpii parowania, molowej izobarycznej pojemności cieplnej od długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie powyżej  $n > 6$ , ii) minimum zależności entalpii powierzchniowej przy  $n = 6$ , iii) iloraz molowej izobarycznej pojemności cieplnej i objętości molowej ( $C_p/V_m$ ) oraz napięcie powierzchniowe, które są stałe powyżej  $n > 6$ . Różnice między  $n < 6$ , a  $n > 6$  zilustrowano również na przykładzie temperatury zeszklenia, temperatury topnienia czy współczynnika załamania światła oraz teoretycznie wynikami obliczeń metodami dynamiki molekularnej opartymi między innymi na tworzeniu układów (pudeł symulacyjnych) zawierających 1600

par jonowych. Stopniowo postępująca nanosegregacja ze wzrastającą długością łańcucha węglowego, która w wyraźny sposób zaznacza się dla  $[C_6C_1im]^+$  jest obserwowana również dla cieczy opartych na  $[B(CN)_4]^-$  ( $[C_nC_1im][B(CN)_4]$ ) [Koller i wsp., 2017] (Rysunek 43b). Podobną zależność zaobserwowano dla szeregu glicynianów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych  $[C_nC_1im][Gly]$  [Chen i wsp., 2014] (Rysunek 43c). Vilas i wsp. wyraźną zmianę przy  $[C_6py]^+$  przedstawili na schematycznym wykresie zależności energii potencjalnej w funkcji liczby atomów węgla w podstawniku w kationie pirydyniowym dla szeregu  $[C_npy][NTf_2]$  (Rysunek 44) [Vilas i wsp., 2015].

Badania rozpraszania promieniowania rentgenowskiego i dyfrakcji neutronów pokazują, że długość łańcucha przy którym tworzą się domeny polarne i niepolarne zależy od typu anionu np. dla  $[C_npy][BF_4]$  wyraźną zmianę obserwuje się przy  $n = 8$  [Potangale i wsp., 2017].



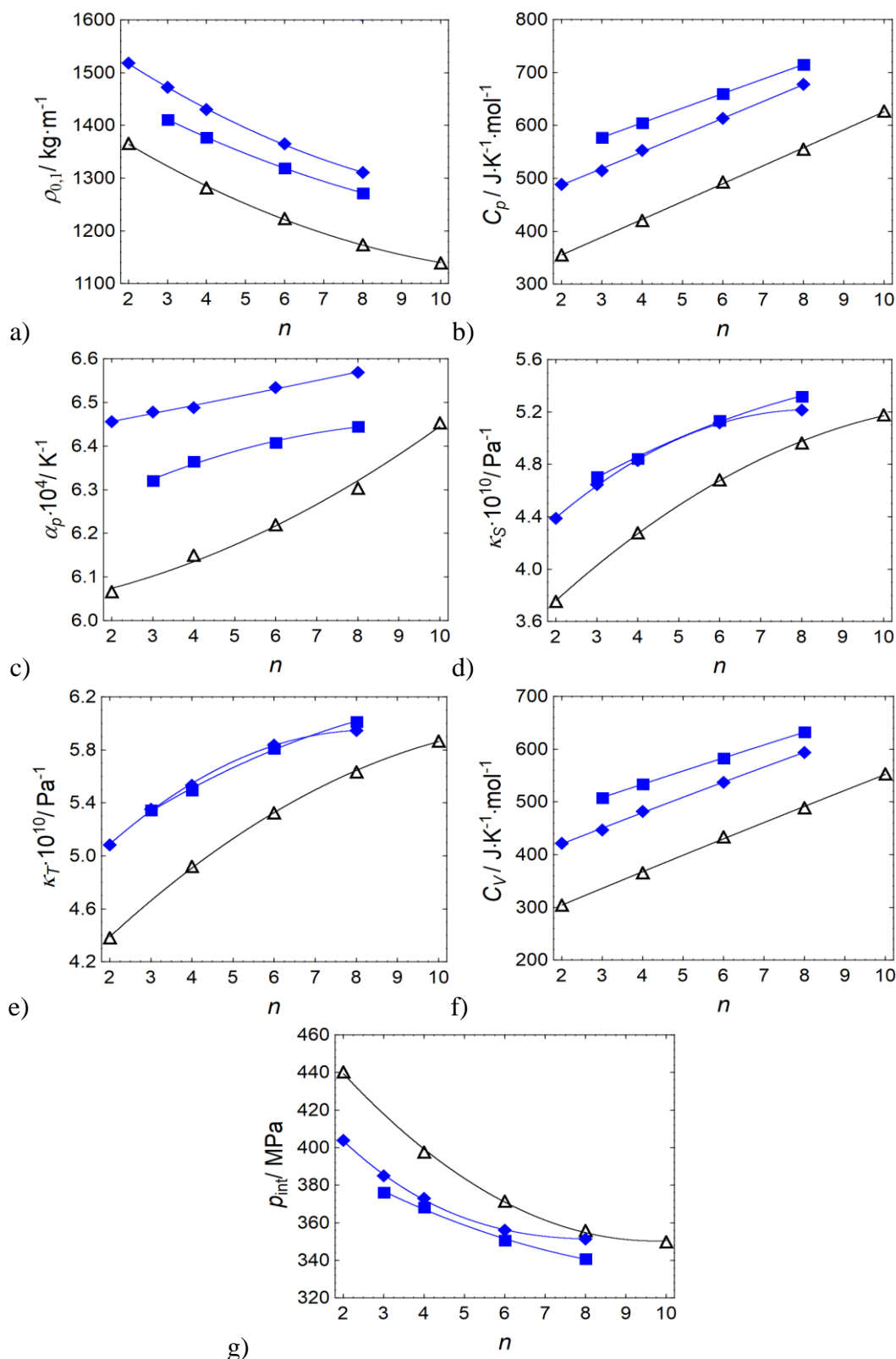
**Rysunek 44.** Zależność energii potencjalnej oddziaływań w funkcji liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym w kationie w szeregu  $[C_npy][NTf_2]$  [Vilas i wsp., 2015] – Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (Dodatek C)

Analizując wpływ omawianego efektu na właściwości cieczy jonowych, będących przedmiotem badań, przejścia między strukturą globularną a gąbczastą nie obserwuje się w przypadku gęstości, molowej izobarycznej pojemności ciepłej, czy współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej (Rysunek 45a, b, c) co potwierdzają wyniki uzyskane przez Tariq i wsp. [Tariq i wsp., 2009, 2011] czy Zorębskiego i wsp. [Zorębski i wsp., 2017c]. Charakter przebiegu zależności  $\kappa_S(n)$ ,  $\kappa_T(n)$ ,  $C_V(n)$ ,  $p_{int}(n)$  dla badanych szeregów homologicznych  $[C_npy][NTf_2]$ ,  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$  oraz  $[C_nC_1im][TFO]$  jest podobny (Rysunek

45d, e, f i g). Wyjątek stanowi zależność  $\alpha_p(n)$ , która jest inna dla każdego szeregu  $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ ,  $[C_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  (Rysunek 45c). Rocha i wsp. [Rocha i wsp., 2012] sugerują, że wkład każdej grupy  $-\text{CH}_2-$  do molowej izobarycznej pojemności cieplnej jest stały tylko do  $n = 6$ , natomiast wkład każdej kolejnej grupy powoduje coraz większy wzrost pojemności cieplnej. Molowe izobaryczne pojemności cieplne analizowanych w niniejszej pracy szeregów homologicznych cieczy jonowych tego nie potwierdzają, każde odchylenia od liniowości są poniżej błędu eksperymentalnego i tak dla szeregów  $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  (nie wliczając  $[C_3\text{py}][\text{NTf}_2]$ ),  $[C_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  przyrost molowej izobarycznej pojemności cieplnej przy dodatku grupy  $-\text{CH}_2-$  wynosi odpowiednio  $30,6 \pm 1,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $27,7 \pm 0,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  oraz  $33,2 \pm 3,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  w temperaturze 318,15 K. Przyrost molowej izochorycznej pojemności cieplnej przy dodatku grupy  $-\text{CH}_2-$  wynosi odpowiednio  $28,7 \pm 1,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $25,0 \pm 0,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  oraz  $31,1 \pm 3,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  w temperaturze 318,15 K dla szeregów  $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  (nie wliczając  $[C_3\text{py}][\text{NTf}_2]$ ),  $[C_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ .

Wyjątkowe w przypadku badań prowadzonych w niniejszej pracy są wyniki prędkości ultradźwięków oraz entropii powierzchniowej i entalpii powierzchniowej omówione szczegółowo w następnym **podrozdziale 11.2.2.**



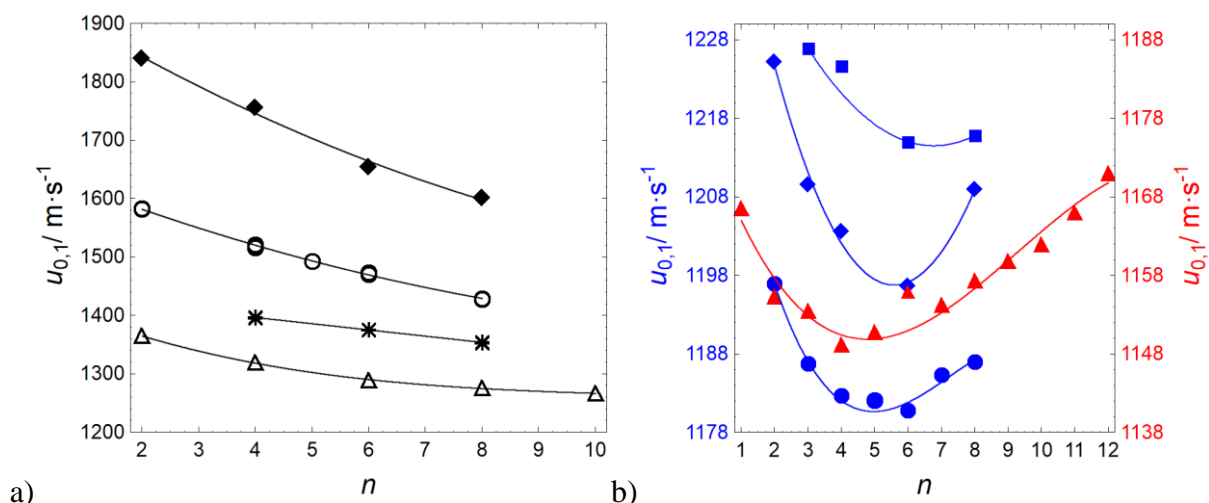


**Rysunek 45.** Zależność a) gęstości, b) molowej izobarycznej pojemności cieplnej, współczynników c) izobarycznej rozszerzalności termicznej, d) ściśliwości izoentropowej i e) ściśliwości izotermicznej, f) molowej izochorycznej pojemności cieplnej oraz g) ciśnienia wewnętrznego od długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie dla szeregów: ■,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  ( $C_p$  dla  $n = 3$  i  $4$  zostały opublikowane w [Zorębski i wsp., 2017c]); ♦,  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  [Dzida i wsp., 2019]; △,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  w temperaturze 318,15 K

### 11.2.2. Subtelny efekt wpływu długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie na prędkość ultradźwięków

Dla szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$  stwierdzono istnienie minimum prędkości ultradźwięków w funkcji długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie  $u_{0,1}(n)$  [Wu i wsp., 2014; Zorębski i wsp., 2016a] (Rysunek 3, 46). Różnica prędkości propagacji fali ultradźwiękowej pomiędzy homologami w szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$  jest niewielka i wynosi maksymalnie  $-10,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (pomiędzy  $[C_2C_1im][NTf_2]$ , a  $[C_3C_1im][NTf_2]$  pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 318,15 K), a minimum jest tak płytkie, że nie można jednoznacznie stwierdzić, w której cieczy jonowej spośród  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ,  $[C_5C_1im][NTf_2]$  i  $[C_6C_1im][NTf_2]$  prędkość ultradźwięków jest najmniejsza. Uzyskane wyniki dla szeregów homologicznych  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$  oraz  $[C_npy][NTf_2]$  potwierdziły ten efekt (Rysunek 46). W przypadku  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$  w tych samych warunkach różnica pomiędzy  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ , a  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  wynosi  $-1,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , natomiast dla  $[C_npy][NTf_2]$  efekt ten jest wyraźny i różnica pomiędzy  $[C_2py][NTf_2]$ , a  $[C_3py][NTf_2]$  wynosi  $-15,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Spośród badanych  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$  oraz  $[C_npy][NTf_2]$  najmniejszą prędkość ultradźwięków stwierdzono w homologach o sześciu atomach węgla w podstawniku w kationie. Powyższy efekt zaobserwowano również dla  $[C_n-im-CH_2OMen][NTf_2]$ , najmniejszą prędkość ultradźwięków stwierdzono w  $[C_4-im-CH_2OMen][NTf_2]$ . Różnica pomiędzy  $[C_3-im-CH_2OMen][NTf_2]$ , a  $[C_4-im-CH_2OMen][NTf_2]$  wynosi  $-4,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w temperaturze 343,15 K. Jednak oszacowana absorpcja klasyczna mieści się w przedziale od  $3888\cdot 10^{-15} \text{ s}^2\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{f}^2$  dla  $[C_1-im-CH_2OMen][NTf_2]$  do  $7252\cdot 10^{-15} \text{ s}^2\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{f}^2$  dla  $[C_{12}-im-CH_2OMen][NTf_2]$  (gęstość i prędkość ultradźwięków z [Andresova i wsp., 2017], lepkość z [Pernak i wsp., 2007]) w temperaturze 303,15 K (brak danych lepkości w innych temperaturach), zatem opublikowanej prędkości ultradźwięków przez [Andresova i wsp., 2017] na podstawie dostępnych danych nie można uznać za termodynamicznie poprawną.

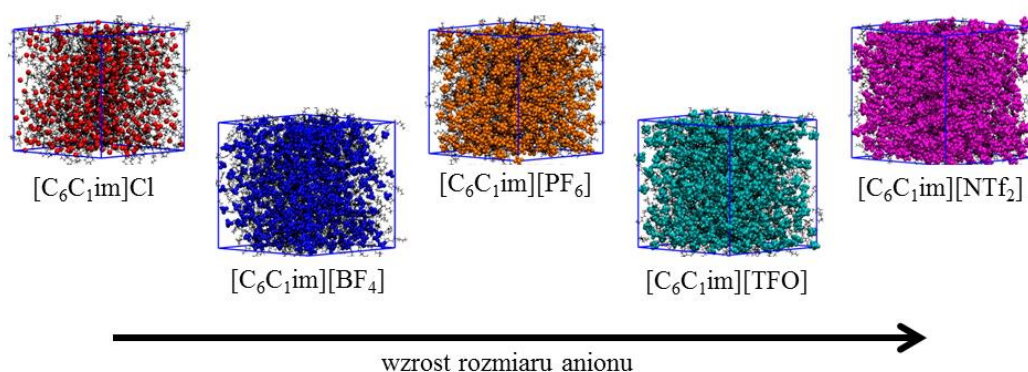




**Rysunek 46.** Zależność prędkości propagacji fali ultradźwiękowej pod ciśnieniem atmosferycznym od długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie w: ■,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  w temperaturze 318,15 K; ◆,  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  [Dzida i wsp., 2019] w temperaturze 318,15 K; △,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  w temperaturze 333,15 K; ●,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $n = 2, 8$  [Zorębski i wsp., 2013];  $n = 3-6$  [Zorębski i wsp., 2016a],  $n = 7$  [Zorębski i wsp., 2017c]) w temperaturze 318,15 K; ○,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  ( $n = 2$  [Zarei i Keley, 2017; Vercher i wsp., 2015],  $n = 4$  [Kumar, 2008; Krishna i wsp., 2015; Chaudhary i wsp., 2014],  $n = 5$  [Pal i wsp., 2013],  $n = 6$  [Ijardar i Malek, 2014; Garcia-Miaja i wsp., 2008; Pal i Kumar, 2012],  $n = 8$  [Kumar, 2008; Ijardar i Malek, 2014]) w temperaturze 318,15 K; \*,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  ( $n = 4$  [Kumar, 2008; Pereiro i wsp., 2007; AlTuwaim i wsp., 2014],  $n = 6$  [Pereiro i wsp., 2007; AlTuwaim i wsp., 2014],  $n = 8$  [Pereiro i wsp., 2007; AlTuwaim i wsp., 2014]) w temperaturze 318,15 K; ▲,  $[\text{C}_n\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$  [Andresova i wsp., 2017] w temperaturze 343,15 K oraz ◆,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  ( $n = 2$  [Zorębski i wsp., 2018],  $n = 4$  [Singh i wsp., 2014],  $n = 6$  [Shekaari i wsp., 2016],  $n = 8$  [Shekaari i wsp., 2016]) w temperaturze 298,15 K

Zaobserwowane pod ciśnieniem atmosferycznym minimum zależności  $u_{0,1}(n)$  dla cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  w przedziale  $n = 4 \div 6$  może potwierdzić przejście od struktur globularnych do gąbczastych. Jednak efekt nanosegregowania został również zaobserwowany dla kilku innych cieczy jonowych opartych na kationie 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym, o czym wspomniano powyżej (np.  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ), które nie wykazują minimum zależności  $u_{0,1}(n)$  (Rysunki 3, 46a). To wskazuje, że zaobserwowana zależność  $u_{0,1}(n)$  pokazana na Rysunku 46b zdeterminowana jest obecnością anionu  $[\text{NTf}_2]^-$ , który jest stosunkowo dużym anionem z możliwością wewnętrznej rotacji [Fujii i wsp., 2006] o ładunku bardziej zdelokalizowanym niż  $[\text{BF}_4]^-$  czy  $[\text{PF}_6]^-$ , co skutkuje relatywnie słabszymi oddziaływaniami kulombowskimi pomiędzy kationem i anionem, dzięki czemu sumaryczny wkład oddziaływań dyspersyjnych z wydłużaniem łańcucha węglowego będzie większy, ale niedominujący jak w przypadku cieczy jonowych z małym anionem i słabymi oddziaływaniami kulombowskimi, takich jak np.  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  (Rysunki 3, 46a).

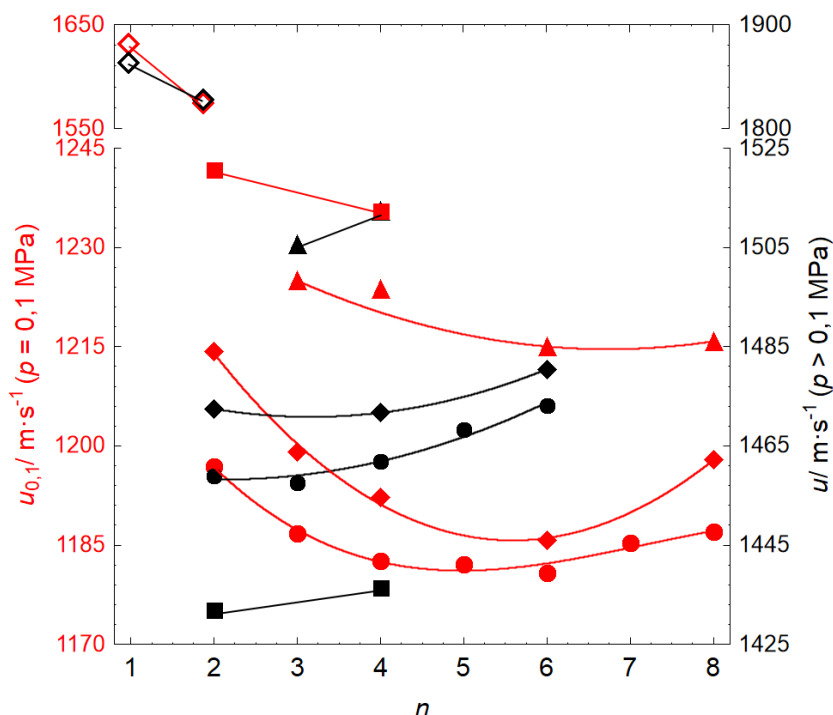
Delokalizacja ujemnego ładunku wzdłuż rdzenia S–N–S jonu  $[\text{NTf}_2]^-$  oraz zawada steryczna w postaci atomów tlenu przyłączonych do atomów siarki oraz dwóch grup trifluorometylowych, zmniejsza zdolność do oddziaływania jon-jon. Wzrasta odległość między kationem i anionem potwierdzona badaniami dyfrakcji neutronów i wynikami symulacji dynamiki molekularnej [Fujii i wsp., 2006; Potangale i wsp., 2017]. Ten widoczny brak silnych oddziaływań kation-anion nie tylko powoduje niskie temperatury topnienia [Holbrey i wsp., 2004] czy niskie wartości prędkości ultradźwięków, ale także prawdopodobnie umożliwia obserwowanie subtelnych zmian ze zwiększającą się liczbą grup  $-\text{CH}_2-$  w podstawniku kationu imidazoliowego.



**Rysunek 47.** Symulacje dynamiki molekularnej dla  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{X}]$  w temperaturze 303 K, gdzie  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]^+$  oznaczono kolorem czarnym,  $[\text{X}]^- = \text{Cl}^-$  czerwonym,  $[\text{X}]^- = [\text{BF}_4]^-$  niebieskim,  $[\text{X}]^- = [\text{PF}_6]^-$  pomarańczowym,  $[\text{X}]^- = [\text{TFO}]^-$  turkusowym,  $[\text{X}]^- = [\text{NTf}_2]^-$  różowym (Reprinted (adapted) with permission from [Ramya i wsp., 2015]. Copyright (2015) American Chemical Society – **Dodatek C**)

W celu potwierdzenia wpływu struktury i rozmiarów anionu na ten efekt zbadano szereg homologiczny z anionem trifluorometylosulfonianowym ( $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ ), który jest pod względem rozmiarów anionu kolejnym po  $[\text{NTf}_2]^-$  (Rysunki 40 i 47) (biorąc pod uwagę ciecze jonowe komercyjnie dostępne). Anion  $[\text{TFO}]^-$  jest znacznie prostszym anionem, co potwierdzają wyniki badań spektroskopowych (tylko jedna możliwa konformacja) [Kiefer i wsp., 2018]. Kiefer i wsp. wskazali szereg  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ , jako modelowy do badań spektroskopowych cieczy jonowych [Kiefer i wsp., 2018]. Nie jest to jednak modelowy szereg do badań prędkości ultradźwięków ze względu na dużą i bardzo dużą lepkość, co przekłada się na duże wartości absorpcji klasycznej (Rysunek 9). Prędkości ultradźwięków dla całego szeregu można porównywać dopiero od 333,15 K, ponieważ dopiero od tej temperatury można uznać prędkość ultradźwięków w  $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  (najbardziej lepkiem z szeregu) za termodynamicznie poprawną (**podrozdział 9.1.2**). Uzyskane prędkości

ultradźwięków wyraźnie maleją z wydłużaniem łańcucha węglowego podstawnika w kationie (Rysunek 46a). Różnica pomiędzy  $[C_2C_1im][TFO]$ , a  $[C_4C_1im][TFO]$  wynosi  $-45,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , natomiast pomiędzy  $[C_8C_1im][TFO]$ , a  $[C_{10}C_1im][TFO]$  wynosi  $-10,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Wyniki uzyskane dla  $[C_nC_1im][TFO]$ , co po raz kolejny potwierdzają, że to obecność anionu  $[NTf_2]^-$  jest odpowiedzialna za istnienie minimum zależności  $u_{0,1}(n)$ .



**Rysunek 48.** Zależność prędkości propagacji fali ultradźwiękowej od długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie w:  $\blacklozenge, \blacklozenge$   $[C_npyr][NTf_2]$  (0,1 MPa [Dzida i wsp., 2019]);  $\blacktriangle, \blacktriangle$   $[C_nC_1pyr][NTf_2]$  (100 MPa [Musiał i wsp., 2017]);  $\bullet, \bullet$   $[C_nC_1im][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2016a; Skowronek i wsp., 2016];  $\blacksquare, \blacksquare$   $[C_nC_1C_1im][NTf_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $\color{red}\lozenge, \color{red}\lozenge$   $[C_2C_nim][C_2SO_4]$  [Dzida i wsp., 2018] w temperaturze 318,15 K odpowiednio pod ciśnieniem 0,1 MPa (czerwone znaczniki) i 100 MPa (czarne znaczniki) (70 MPa dla  $[C_nC_1C_1im][NTf_2]$ )

Uzyskane wyniki wskazują, że temperatura nie zmienia położenia minimum  $u(n)$ , natomiast ze wzrostem ciśnienia minimum zależności  $u(n)$  przesuwa się w kierunku cieczy jonowej o krótszym łańcuchu węglowym w podstawniku, co stwierdzono wcześniej dla  $[C_nC_1im][NTf_2]$  [Skowronek i wsp., 2016] (Rysunek 48).

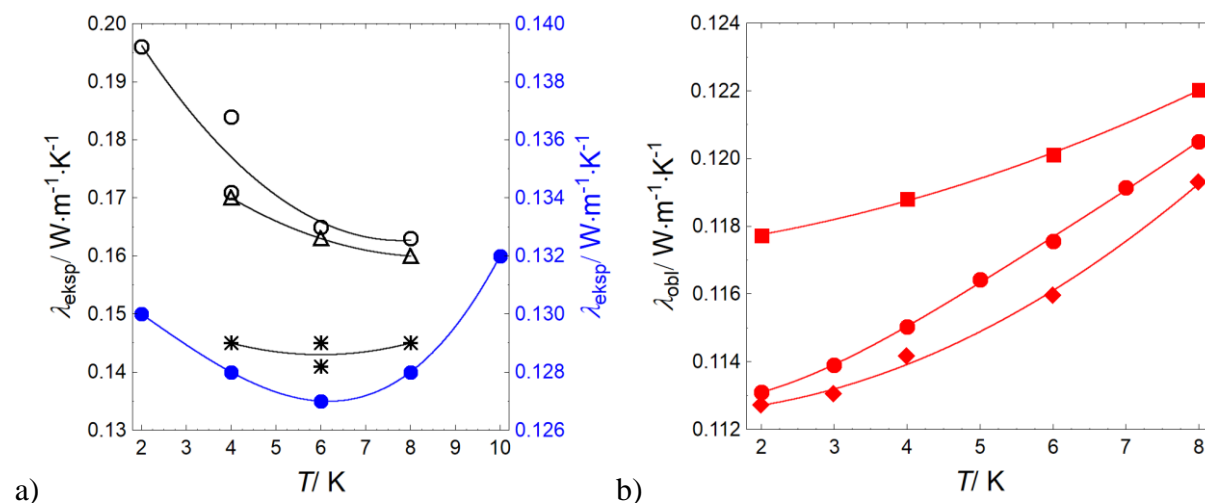
Efekt ten został potwierdzony w niniejszej pracy dla  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$ ,  $[C_nC_1C_1im][NTf_2]$  oraz  $[C_npyr][NTf_2]$  (Rysunek 48). Pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 318,15 K prędkość ultradźwięków w  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  jest wyższa niż w  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ , podobnie jak dla ich odpowiedników 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych.

Przy czym efekt jest wyraźniejszy u tych drugich (różnica pomiędzy  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ , a  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  wynosi  $-1,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  natomiast pomiędzy  $[C_3C_1im][NTf_2]$ , a  $[C_4C_1im][NTf_2]$  wynosi  $-4,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w temperaturze 318,15 K). Pod wysokim ciśnieniem obserwuje się inwersję prędkości ultradźwięków, to znaczy dla cieczy jonowej z dłuższym łańcuchem węglowym podstawnika w kationie prędkość ultradźwięków jest większa. Dla  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  i  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  pod ciśnieniem 100 MPa w temperaturze 318,15 K różnica wynosi  $+6,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , podczas gdy dla ich odpowiedników imidazoliowych jest równa  $+5,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w tych samych warunkach. Dla  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$  ( $n = 3, 4$ ) punkt inwersji występuje przy niższym ciśnieniu ( $9 \pm 1 \text{ MPa}$ ) niż obserwowano dla odpowiednich homologów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych ( $28 \pm 2 \text{ MPa}$ ) w badanym zakresie temperatury. Podobny efekt zaobserwowano dla  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  i  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ . W tym przypadku różnica prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi  $-6,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , natomiast pod ciśnieniem 70 MPa jest równa  $+4,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w temperaturze 318,15 K. Natomiast dla ich odpowiedników 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych jest równa  $-14,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pod ciśnieniem atmosferycznym i  $-0,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pod ciśnieniem 70 MPa, czyli nie obserwuje się inwersji. Dla  $[C_nC_1C_1im][NTf_2]$  ( $n = 2, 4$ ) punkt inwersji występuje przy niższym ciśnieniu ( $42 \pm 2 \text{ MPa}$ ) niż dla odpowiednich homologów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych ( $80 \pm 4 \text{ MPa}$ ) w badanym zakresie temperatury. W szeregu  $[C_npyr][NTf_2]$  również obserwuje się inwersję prędkości ultradźwięków, która następuje przy ciśnieniu wyższym ( $25 \pm 2 \text{ MPa}$ ) niż dla odpowiedników 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych ( $10 \pm 2 \text{ MPa}$ ) w badanym zakresie temperatury. Dla  $[C_4pyr][NTf_2]$  i  $[C_6pyr][NTf_2]$  w temperaturze 318,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym różnica prędkości wynosi  $-6,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , a pod ciśnieniem 100 MPa różnica wynosi  $+8,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Natomiast dla ich odpowiedników 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych jest równa  $-1,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pod ciśnieniem atmosferycznym i  $+11,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pod ciśnieniem 100 MPa, czyli sumaryczny efekt dla szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$  jest nieznacznie mniejszy.

W przypadku cieczy jonowych z mniejszym anionem  $[C_2SO_4]^-$  zmiana prędkości propagacji fali ultradźwiękowej z wydłużaniem łańcucha węglowego jest znacznie większa. Różnica prędkości ultradźwięków dla  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  i  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi  $-57,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , natomiast pod ciśnieniem 100 MPa jest równa  $-35,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  w temperaturze 318,15 K.

Minimum dla szeregu  $[C_nC_1im][NTf_2]$  można zaobserwować również w doświadczalnych wynikach przewodnictwa cieplnego [Ge i wsp., 2007] (Rysunek 49a). W przypadku pozostałych analizowanych szeregów  $[C_nC_1im][BF_4]$  [van Valkenburg i wsp.,

2005; Tomida i wsp., 2006a, 2012],  $[C_nC_{1im}][PF_6]$  [Tomida i wsp., 2007; Nieto de Castro i wsp., 2010b] oraz  $[C_npy][BF_4]$  [Tomida i wsp., 2013] tak wyraźny efekt nie jest obserwowany. Zmiany z wydłużaniem łańcucha stają się coraz mniejsze, jednak nie ma dostępnych danych dla dłuższego łańcucha węglowego stąd nie można stwierdzić minimum. Ograniczona ilość i/lub duży rozrzut danych eksperymentalnych powoduje, że metody przewidywania są bardzo potrzebne. Przewodnictwo cieplne przewidywane na podstawie łatwo uzyskiwanych właściwości (prędkości ultradźwięków i gęstości) jest dobrym i uzasadnionym wyborem. Jak pokazano na Rysunku 32 uzyskana zgodność z literaturą jest satysfakcjonująca. Niestety nie jest to tak czuła metoda, żeby móc zaobserwować minimum w przebiegu  $\lambda(n)$ , co widać na przykładzie szeregu  $[C_nC_{1im}][NTf_2]$  (Rysunek 49b), gdzie dane eksperymentalne ewidentnie wskazują na minimum zależności, a  $\lambda$  oszacowana z danych prędkości ultradźwięków i gęstości wyraźnie rośnie z długością łańcucha węglowego. Dla szeregów  $[C_npy][NTf_2]$  oraz  $[C_nC_{1pyr}][NTf_2]$  oszacowane przewodnictwo cieplne również wzrasta ze wzrostem liczby grup  $-CH_2-$ , jednak przyrost ten jest zdecydowanie większy w szeregu  $[C_npy][NTf_2]$  (Rysunek 49b oraz Tablica A24 w Dodatku A).



**Rysunek 49.** Przewodnictwo cieplne w funkcji długości łańcucha węglowego w podstawniku alkilowym w kationie a) wyniki doświadczalne dla: ●,  $[C_nC_{1im}][NTf_2]$  [Ge i wsp., 2007]; ○,  $[C_nC_{1im}][BF_4]$  ( $n = 2, 4$  [van Valkenburg i wsp., 2005];  $n = 4, 6, 8$  [Tomida i wsp., 2006a, 2012]); \*,  $[C_nC_{1im}][PF_6]$  ( $n = 4, 6, 8$  [Tomida i wsp., 2007];  $n = 4, 6$  [Nieto de Castro i wsp., 2010b]) oraz △,  $[C_npy][BF_4]$  ( $n = 4, 6, 8$  [Tomida i wsp., 2013]); b) wartości przewidywane dla: ●,  $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ ; ◆,  $[C_npy][NTf_2]$  [Dzida i wsp., 2019]; ■,  $[C_nC_{1pyr}][NTf_2]$  w temperaturze 318,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym



### 11.2.3. Subtelny efekt wpływu długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie na właściwości powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe cieczy jonowych zmienia się od  $22 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  dla heksafluorofosforanu 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowego  $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  [Rebelo i wsp., 2005] do nawet  $78,3 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  dla heptachlorotricynkanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Zn}_3\text{Cl}_7]$  [Sun i wsp., 2008] w temperaturze 318,15 K. Z wydłużaniem łańcucha węglowego podstawnika w kationie cieczy jonowej napięcie powierzchniowe maleje regularnie, przy czym różnice stają się coraz mniejsze, by w niektórych przypadkach osiągnąć w przybliżeniu stałe wartości, mimo coraz większej liczby atomów węgla w podstawniku w kationie (Rysunek 50a, b). Podobnie jest w przypadku dioli (napięcie powierzchniowe maleje w szeregu: 1,2-etanodiol [Azizian i Hemmati, 2003] > 1,2-propanodiol [Zhao i wsp., 2017] > 1,2-butanodiol [Hawrylak i wsp., 1998] > 1,2-pentanodiol [Glinski i wsp., 1999]). Inaczej wygląda zależność  $\gamma(n)$  dla alkanów ( $n \geq 5$ ) [Jasper, 1972] czy alkoholi pierwszorzędowych (nie wliczając metanolu) [Wohlfarth i Wohlfarth, 1997], dla których napięcie powierzchniowe rośnie ze wzrostem liczby grup  $-\text{CH}_2-$ .

Obserwowane są dwa wyraźne obszary: pierwszy obszar, z wyraźnym zaznaczeniem zmniejszenia napięcia powierzchniowego związany jest ze zmniejszeniem oddziaływań elektrostatycznych (Rysunek 44); drugi obszar o stałym napięciu powierzchniowym, z wartościami odpowiadającymi napięciu powierzchniowemu alkanów o długim łańcuchu ( $n > 24$ ) [Almeida i wsp., 2014]. Najbardziej jest to widoczne na przykładzie  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_n\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$ , ponieważ dostępne dane obejmują najdłuższy łańcuch węglowy (Rysunek 50b).

Miarą zmian entropii związanej z utworzeniem jednostkowej powierzchni jest entropia powierzchniowa [Hansen, 1962]. Szereg  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  ma entropię powierzchniową mniejszą zarówno od cieczy molekularnych takich jak woda czy większość związków organicznych [Restolho i wsp., 2009] jak i od badanych cieczy jonowych (Rysunek 50c, d). W stosunku do innych cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  (Rysunek 50d) uporządkowanie jest większe, ze względu na większą symetrię  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  co wpływa na mniejszą liczbę stabilnych konformacji. Entropia powierzchniowa w szeregach  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ ,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  i  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  maleje z wydłużaniem łańcucha węglowego w podstawniku kationu imidazoliowego. W szeregu  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  dla  $n > 6$  entropia powierzchniowa nieznacznie rośnie. Dla szeregu  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , zależność  $S^s(n)$  nie jest regularna do  $n = 6$ , ale powyżej  $n = 6$ ,  $S^s$  wyraźnie rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego w kationie. Natomiast dla pozostałych analizowanych szeregów z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  ( $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,

$[C_n\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$ ) dla  $n > 4$ ,  $S^\circ$  wyraźnie rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego w kationie. Dla  $[C_{10}C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  i  $[C_{10}\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$  wartości entropii powierzchniowej są zbliżone; również ekstrapolując dane dla szeregów  $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ ,  $[C_nC_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  do  $n = 10$ , uzyskane wartości w każdym przypadku byłyby bardzo podobne. Sama struktura kationu powyżej  $n = 10$  przestaje stanowić o różnicach w otrzymywanych wynikach, gdy wszystkie ciecze jonowe zawierają ten sam anion  $[\text{NTf}_2]^-$ . Biorąc pod uwagę wszystkie przedstawione zależności entropii powierzchniowej od liczby atomów węgla w łańcuchu bocznym w kationie, to nie są one regularne, ale niewątpliwie widać różnice między szeregami  $[C_nC_1\text{im}][\text{SCN}]$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{BF}_4]$ , i  $[C_nC_1\text{im}][\text{PF}_6]$ , pośrednim szeregiem  $[C_nC_1\text{im}][\text{TFO}]$  oraz szeregami z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ .

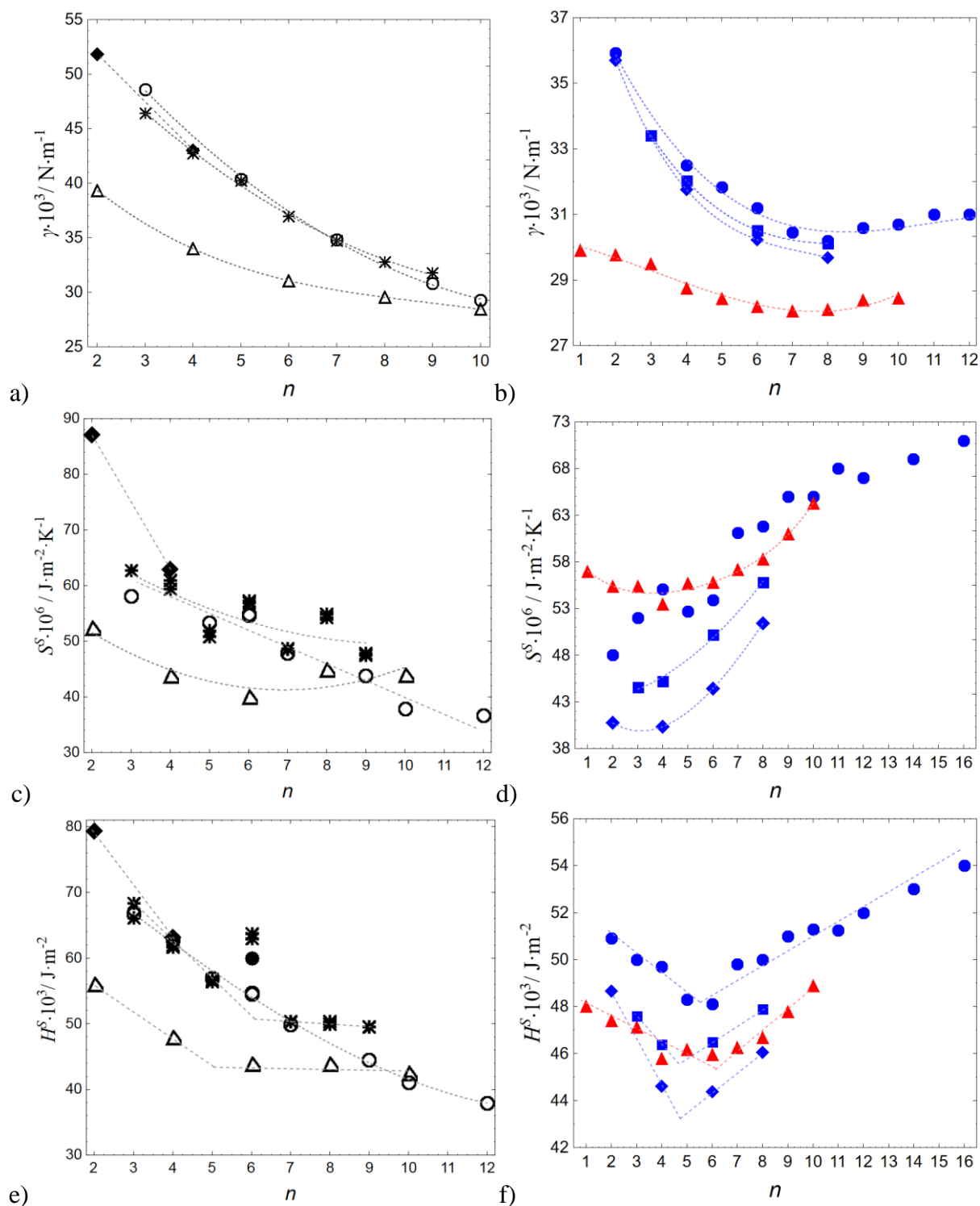
Entalpia powierzchniowa dla  $[C_nC_1\text{im}][\text{SCN}]$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{BF}_4]$  maleje z długością łańcucha węglowego, natomiast dla szeregów  $[C_nC_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{TFO}]$  entalpia powyżej  $n > 5 \div 6$  osiąga wartość w przybliżeniu stałą (**Rysunek 50e**). Wyniki entalpii powierzchniowej dla cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  jakościowo są odwzorowaniem wyników uzyskanych dla prędkości propagacji fali ultradźwiękowej; pojawia się minimum entalpii powierzchniowej dla  $n = 4 \div 6$  zależnie od kationu (**Rysunek 50f**). To pokazuje po raz kolejny, że efekty związane z tworzeniem się domen polarnych i niepolarnych widoczne są wyraźnie dla cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ .

### 11.3. Wpływ struktury kationu na właściwości akustyczne i termodynamiczne

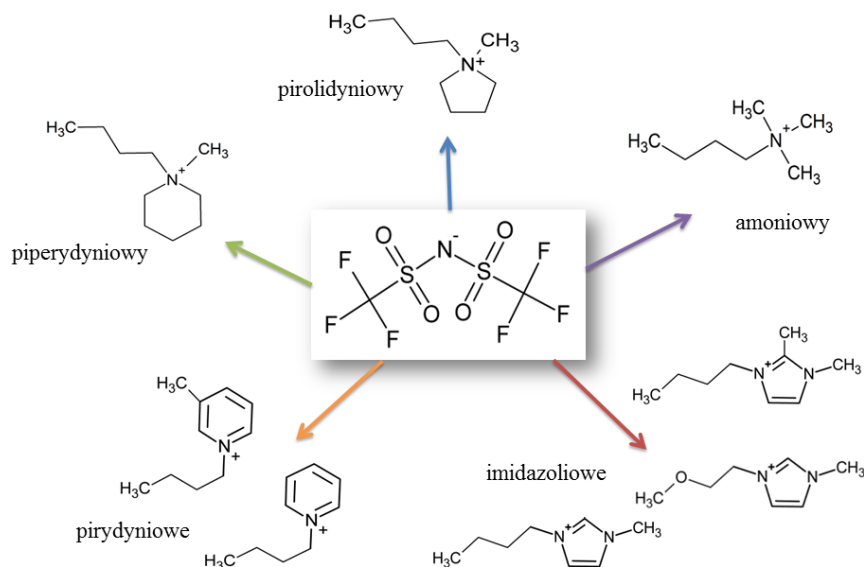
Wpływ struktury kationu na właściwości akustyczne i termodynamiczne przeanalizowano na podstawie cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  i kationami:  $[C_4C_1\text{im}]^+$ ,  $[C_4C_1C_1\text{im}]^+$ ,  $[C_1\text{OC}_2C_1\text{im}]^+$ ,  $[C_4\text{py}]^+$ ,  $[C_4C_1\text{py}]^+$ ,  $[C_4C_1\text{pyr}]^+$ ,  $[C_4C_1\text{pip}]^+$  oraz  $[\text{N}_{4111}]^+$  (**Rysunek 51**).

Wybór kationów z podstawnikiem butylowym podyktowany był faktem, że według Endo i wsp. przy  $n = 4$  wkład sił kulombowskich i oddziaływań van der Waalsa jest równoważny [**Endo i wsp., 2016**]. Wybrane kationy różnią się symetrią, gęstością ładunku, liczbą możliwych konformerów. Wybrane kationy różnią się także zdolnością do tworzenia wiązania wodorowego z anionem, która według Donga i wsp. maleje w szeregu:  $[C_4C_1\text{im}]^+ \approx [C_1\text{OC}_2C_1\text{im}]^+ > [C_4\text{py}]^+ > [C_4C_1\text{py}]^+ \approx [C_4C_1\text{pip}]^+ > [\text{N}_{4111}]^+$  [**Dong i wsp., 2016**]. Natomiast według Sáncheza-Ramíreza i wsp.:  $[C_4C_1\text{pip}]^+ > [C_4C_1\text{im}]^+$ , na co wskazują obliczenia bazujące na teorii funkcjonału gęstości, DFT (ang. *Density Functional Theory*) [**Sánchez-Ramírez i wsp., 2017**].





**Rysunek 50.** Zależność a, b) napięcia powierzchniowego w temperaturze 318,15 K; c, d) entropii powierzchniowej oraz e, f) entalpii powierzchniowej od długości łańcucha węglowego w  $\blacksquare$ ,  $[C_nC_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ;  $\blacklozenge$ ,  $[C_n\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [Dzida i wsp., 2019];  $\triangle$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{TFO}]$ ;  $\blacktriangle$ ,  $[C_n\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$  [Feder-Kubis i wsp., 2017];  $\bullet$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $n = 2\text{--}10$  [Carvalho i wsp., 2008],  $n = 11\text{--}16$  [Almeida i wsp., 2014]);  $\blacklozenge$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{SCN}]$  ( $n = 2$  [Almeida i wsp., 2012],  $n = 4$  [Almeida i wsp., 2016]);  $\circ$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{BF}_4]$  [Součková i wsp., 2011, 2016];  $*$ ,  $[C_nC_1\text{im}][\text{PF}_6]$  ( $n = 3, 4, 6, 8$  [Klomfar i wsp., 2009],  $n = 5, 7, 9$  [Klomfar i wsp., 2015b])

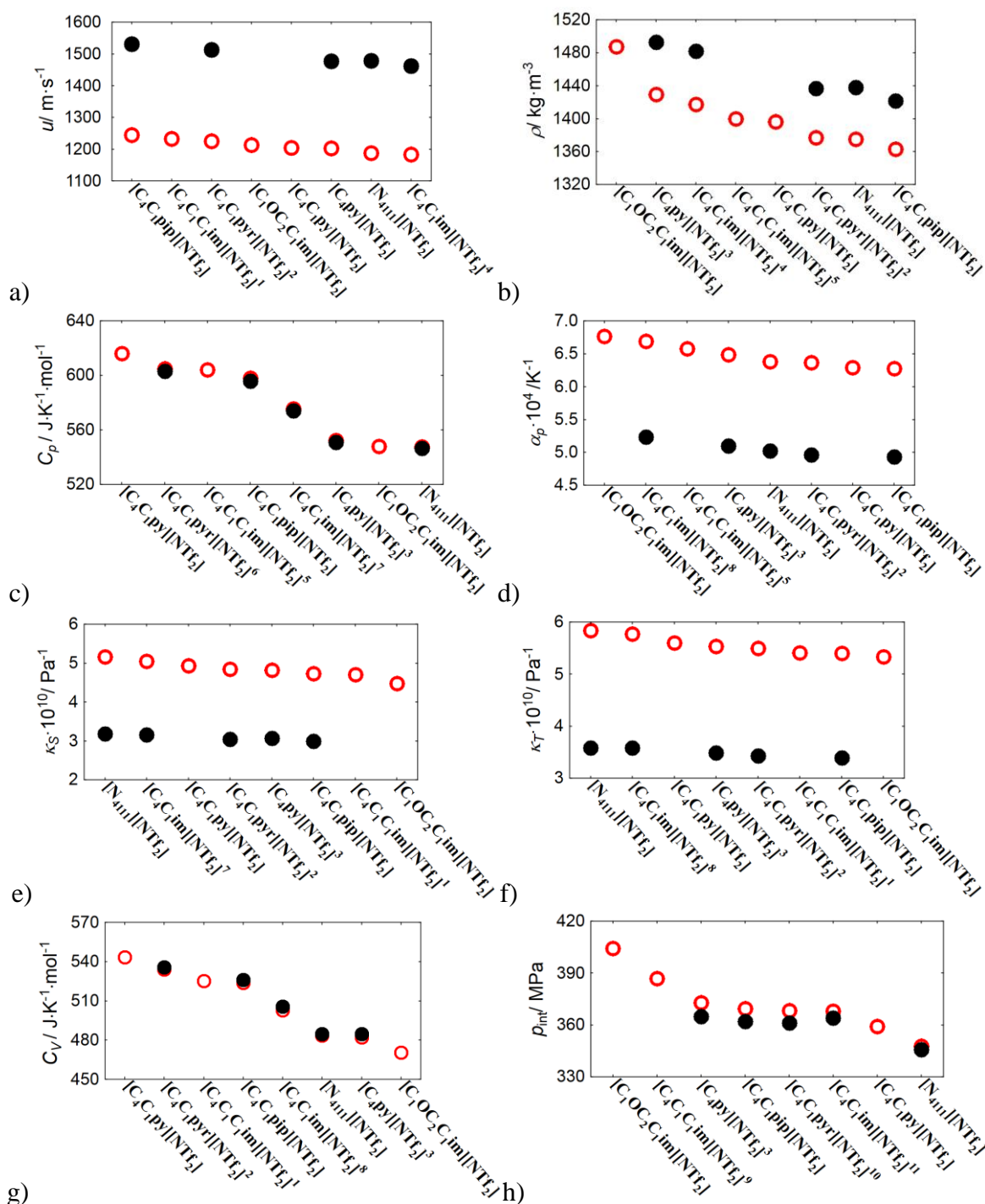


**Rysunek 51.** Analizowane kationy w kombinacji z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$

Dong i wsp. sugerują, że w  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ , posiadającym cykliczny pięcioczłonowy pierścień, tworzą się słabe wiązania wodorowe między kationem i anionem [Dong i wsp., 2016], nie zostało to jednak potwierdzone zarówno w tej pracy jak i w literaturze przedmiotu. Kwaśny atom wodoru w pozycji  $\text{C}^2\text{-H}$  (Rysunek 40) pierścienia imidazoliowego związany jest z węglem umiejscowionym pomiędzy dwoma elektroujemnymi atomami azotu, dzięki czemu wykazuje większą zdolność do tworzenia wiązań wodorowych [Hunt i wsp., 2015] niż  $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$  i  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$  z jednym atomem azotu w pierścieniu pirydyniowym [El Seoud i wsp., 2007]. Zastępując wodór  $\text{C}^2\text{-H}$  grupą  $-\text{CH}_3$  zablokowana zostaje w tym miejscu zdolność do tworzenia wiązań wodorowych [Fumino i Ludwig, 2014]. Kationy  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$  tworzą wiązania wodorowe z anionem tylko przez  $\text{C}^4\text{-H}$  oraz  $\text{C}^5\text{-H}$  (Rysunek 40), ale są one dużo słabsze [Fumino i Ludwig, 2014]. W przypadku tetraalkiloamoniowych cieczy jonowych kwaśny  $\alpha$ -wodór bierze udział w tworzeniu wiązania wodorowego z anionem [Dong i wsp., 2016].

Spośród analizowanych cieczy jonowych największą prędkość propagacji fali ultradźwiękowej obserwuje się w  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ , a najmniejszą w  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 52a). Różnica w temperaturze 318,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym pomiędzy  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ , a  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  wynosi 4,7%. Wzrost ciśnienia do 100 MPa w temperaturze 318,15 K powoduje wzrost wartości  $u$  odpowiednio o 23% oraz 24% dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ . Największą gęstością charakteryzuje się  $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , a najmniejszą  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 52b). Różnica w temperaturze

318,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym pomiędzy  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ , a  $[C_4C_1pip][NTf_2]$  jest prawie dwa razy większa niż w przypadku prędkości ultradźwięków i wynosi 8,3%. Wzrost ciśnienia do 100 MPa w temperaturze 318,15 K powoduje wzrost wartości  $\rho$  o 4,3% dla  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ . Największą izobaryczną pojemnością cieplną charakteryzuje się  $[C_4C_1py][NTf_2]$ , a najmniejszą  $[N_{4111}][NTf_2]$  (Rysunek 52c). Różnica w temperaturze 318,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym pomiędzy  $[C_4C_1py][NTf_2]$ , a  $[N_{4111}][NTf_2]$  wynosi 11%. Wzrost ciśnienia do 100 MPa w temperaturze 318,15 K powoduje spadek wartości  $C_p$  o niespełna 0,2% dla  $[N_{4111}][NTf_2]$ . Najmniejszą izobaryczną rozszerzalnością termiczną charakteryzuje się  $[C_4C_1pip][NTf_2]$  (Rysunek 52d). Wzrost ciśnienia do 100 MPa w temperaturze 318,15 K powoduje obniżenie wartości  $\alpha_p$  odpowiednio o 21% dla  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ ,  $[N_{4111}][NTf_2]$ ,  $[C_4py][NTf_2]$  oraz o 22% dla  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ ,  $[C_4C_1im][NTf_2]$ . Największe wartości  $\kappa_S$  oraz  $\kappa_T$  pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskano dla  $[N_{4111}][NTf_2]$ , a najmniejsze dla  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$  (Rysunek 52e oraz f). Różnica pomiędzy  $[N_{4111}][NTf_2]$ , a  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$  odpowiednio dla  $\kappa_S$  oraz  $\kappa_T$  wynosi 13% oraz 8,7% w temperaturze 318,15 K. Największe zmiany współczynników ściśliwości izotermicznej oraz izoentropowej przy wzroście ciśnienia do 100 MPa zaobserwowano dla  $[N_{4111}][NTf_2]$ , a najmniejsze dla  $[C_4py][NTf_2]$  (Rysunek 52e oraz f) odpowiednio współczynniki  $\kappa_S$  i  $\kappa_T$  maleją o 38% i 39% dla  $[N_{4111}][NTf_2]$  oraz o 36% i 37% dla  $[C_4py][NTf_2]$  w temperaturze 318,15 K. Największą izochoryczną pojemnością cieplną pod ciśnieniem atmosferycznym charakteryzuje się  $[C_4C_1py][NTf_2]$ , a najmniejszą  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$  (Rysunek 52g). W temperaturze 318,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym różnica  $C_V$  pomiędzy  $[C_4C_1py][NTf_2]$ , a  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$  wynosi 13%. Największe wartości  $p_{int}$  pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskano dla  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ , a najmniejsze dla  $[N_{4111}][NTf_2]$  (Rysunek 52h). Różnica pomiędzy  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ , a  $[N_{4111}][NTf_2]$  wynosi 14% w temperaturze 318,15 K. Podsumowując wielkością, która najbardziej różnicuje badane ciecze jest ciśnienie wewnętrzne, najmniej natomiast prędkość propagacji fali ultradźwiękowej. Warto zauważyć, że wzrost ciśnienia do 100 MPa powoduje bardzo zbliżony procentowy spadek lub wzrost poszczególnych opisanych powyżej wielkości (różnice mieszczą się w dwóch procentach) niezależnie od struktury kationu cieczy jonowej.



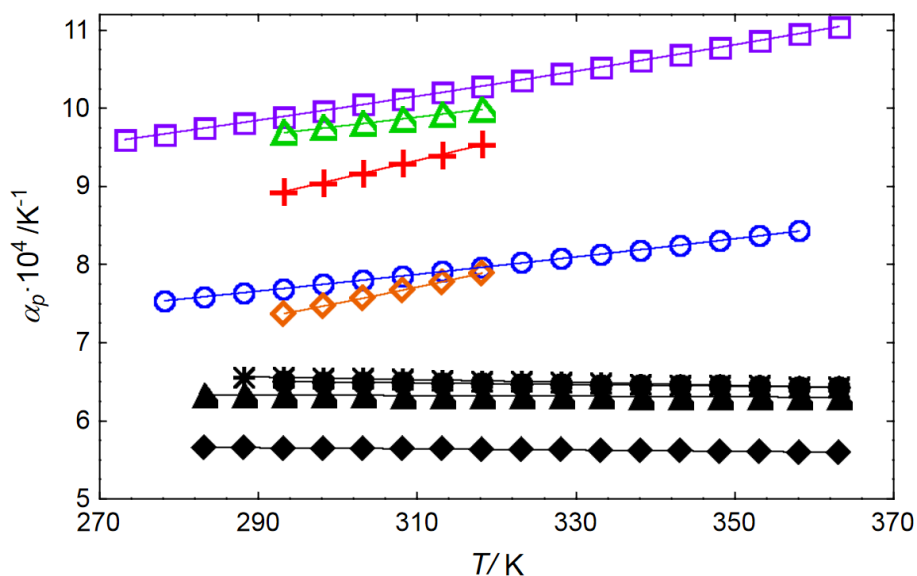
**Rysunek 52.** a) Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej b) gęstość, c) izobaryczna pojemność cieplna, d) współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, e) współczynnik ściśliwości izoentropowej, f) współczynnik ściśliwości izotermicznej, g) izochoryczna pojemność cieplna, h) ciśnienie wewnętrzne odpowiednio pod ciśnieniem atmosferycznym i pod ciśnieniem 100 MPa (○, ●) dla wybranych cieczy jonowych w temperaturze 318,15 K, <sup>1</sup> [Musiał i wsp., 2018]; <sup>2</sup> 100 MPa [Musiał i wsp., 2017]; <sup>3</sup> 0,1 MPa [Dzida i wsp., 2019]; <sup>4</sup> [Skowronek i wsp., 2016]; <sup>5</sup> [Zorębski i wsp., 2018]; <sup>6</sup> 0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2017c], 100 MPa [Musiał i wsp., 2017]; <sup>7</sup> 0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2017c], 100 MPa [Skowronek i wsp., 2016]; <sup>8</sup> 0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2017c], 100 MPa obliczone na podstawie danych opublikowanych przez [Skowronek i wsp., 2016]; <sup>9</sup> 0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2018], 100 MPa [Zorębski i wsp., 2019]; <sup>10</sup> 100 MPa [Zorębski i wsp., 2019]; <sup>11</sup> 0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2017c], 100 MPa [Zorębski i wsp., 2019]

## 11.4. Wpływ temperatury i ciśnienia na właściwości akustyczne i termodynamiczne

W niniejszym rozdziale skupiono się na  $\alpha_p$ ,  $C_p$ ,  $C_V$  oraz  $p_{\text{int}}$  i ich zmianach ze wzrostem temperatury i ciśnienia, ponieważ są to wielkości najbardziej interesujące, o czym świadczą przesłanki z literatury [Troncoso i wsp., 2010; Marcus, 2017; Paulechka i wsp., 2010].

### 11.4.1. Izobaryczna rozszerzalność termiczna

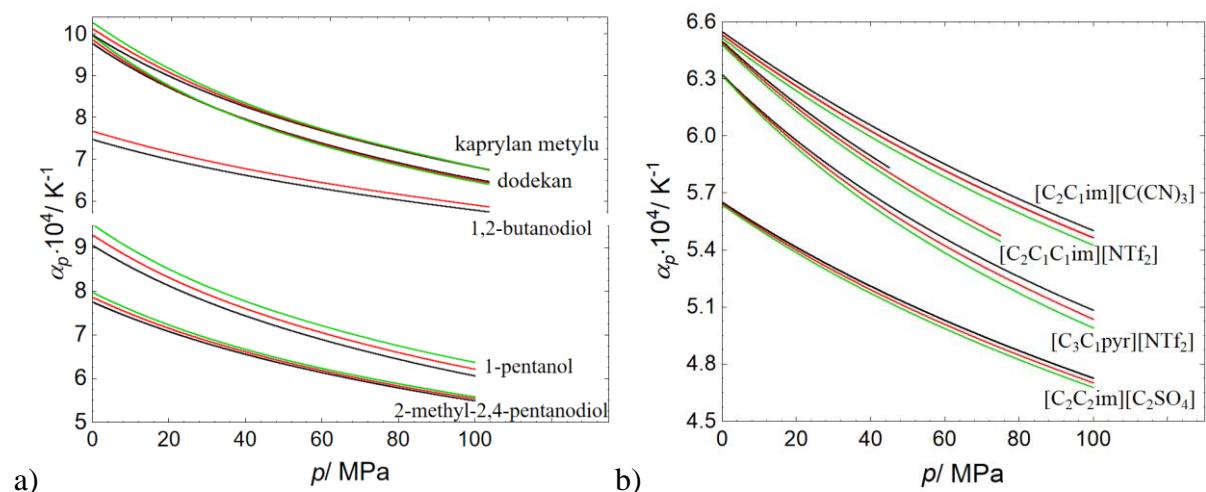
Zakres izobarycznych rozszerzalności cieplnych pod ciśnieniem atmosferycznym dla cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań mieści się w przedziale od  $5,193 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  do  $6,778 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dla  $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (Tablica A19 w Dodatku A oraz Rysunek 26).  $\alpha_p$  słabo zależy od temperatury, jednak jest w większości badanych przypadków funkcją malejącą,  $(\partial\alpha_p/\partial T)_p < 0$ . Wyjątek stanowią trzy ciecze jonowe  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  oraz  $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ , dla których  $\alpha_p$  rośnie ze wzrostem temperatury, jednak również jest to słaba zależność (Rysunek 26a i d). W porównaniu do wybranych cieczy molekularnych (dodekanu, 1-pentanolu, 1,2-butanodiolu, 2-metylo-2,4-pentanodiolu, kaprylanu metylu przedstawionych na Rysunku 53),  $\alpha_p$  badanych cieczy jonowych jest w badanym zakresie temperatury praktycznie wielkością od niej niezależną. Izobaryczne rozszerzalności cieplne dla 1-pentanolu, kaprylanu metylu, dodekanu, 1-butanodiolu, 2-metylo-2,4-pentanodiolu rosną ze wzrostem temperatury, a zmiany  $(\Delta\alpha_p/\Delta T)_p$  w zakresie temperatury 293,15 – 318,15 K dla analizowanych cieczy jonowych są najbardziej zbliżone do 2-metylo-2,4-pentanodiolu ( $0,011 \pm 0,005 \text{ K}^{-2}$ ). Wpływ temperatury jest znacznie większy dla 1-pentanolu czy 1,2-butanodiolu (odpowiednio  $0,024 \pm 0,005 \text{ K}^{-2}$  oraz  $0,020 \pm 0,002 \text{ K}^{-2}$  w zakresie temperatury 293,15 – 318,15 K).



**Rysunek 53.** Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury dla wybranych cieczy jonowych: \*,  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  [Zorębski i wsp., 2018]; ●,  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2018]; ▲,  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ ; ◆,  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Zorębski i wsp., 2018]; oraz ○, 2-metylo-2,4-pentanodiolu [Zorębski i wsp., 2008]; Δ, dodekanu (obliczone z [Dzida i Cempa, 2008]); +, 1-pentanolu [Dzida, 2009a]; □, kaprylanu metylu [Żarska i wsp., 2014]; ◇, 1,2-butanodiolu [Zorębski i Dzida, 2007]

Ze wzrostem ciśnienia od 0,1 do 100 MPa współczynniki izobarycznej rozszerzalności cieplnej dla badanych cieczy jonowych maleją od 11% dla  $[C_2C_1im][SCN]$  do 19% dla  $[C_6C_1py][NTf_2]$  (Tablice A19 i A28 w Dodatku A). Pod ciśnieniem 100 MPa,  $\alpha_p$  dla cieczy jonowych mieszczą się w przedziale  $4,65 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  dla  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$  do  $5,52 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  dla  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$  (Tablica A28 w Dodatku A). Dla wszystkich porównywanych cieczy molekularnych  $\alpha_p$  maleją ze wzrostem ciśnienia (Rysunek 54a). Dla 1-pentanolu, kaprylanu metylu, 1-butanodiolu, 2-metylo-2,4-pentanodiolu różnice pomiędzy izotermami  $\alpha_p$  maleją, co sugeruje ich przecięcie przy ciśnieniach wyższych od 100 MPa (poza pomiarowym zakresem ciśnienia) (Rysunek 54a). Dla dodekanu izotermy przecinają się przy ciśnieniu 31 MPa i przy wyższych ciśnieniach  $\alpha_p$  maleje ze wzrostem temperatury  $(\partial\alpha_p/\partial T)_p < 0$  czyli tak jak w przypadku większości badanych cieczy jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym. W przypadku cieczy jonowych różnice pomiędzy izotermami  $\alpha_p$  rosną ze wzrostem ciśnienia, tym samym  $\alpha_p$  silniej zależy od temperatury pod wysokim ciśnieniem (Rysunek 54b). Efekt ten jest największy dla  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$ , gdzie  $(\Delta\alpha_p/\Delta T)_p$  w zakresie temperatury 298,15 – 318,15 K wynosi  $-0,005 K^{-2}$  pod ciśnieniem atmosferycznym, a  $-0,009 K^{-2}$  pod ciśnieniem 100 MPa.





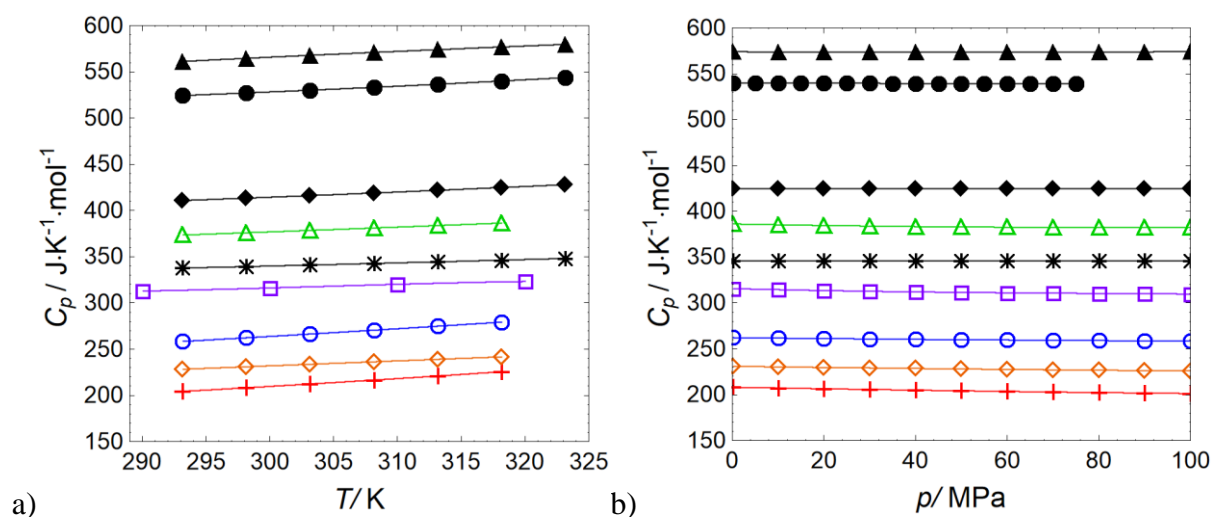
**Rysunek 54.** Izobaryczna rozszerzalność termiczna w funkcji ciśnienia dla a) 2-metylo-2,4-pentanodiolu [Zorębski i wsp., 2008]; dodekanu [Dzida i Cempa, 2008]; 1-pentanolu [Dzida, 2009a]; kaprylanu metylu [Żarska i wsp., 2014]; 1,2-butanodiolu [Zorębski i Dzida, 2007]; b)  $[C_2C_1im][C(CN)_3]$ ;  $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$  [Musiał i wsp., 2018];  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  [Musiał i wsp., 2017];  $[C_2C_2im][C_2SO_4]$  [Dzida i wsp., 2018]; —, 298,15 K; —, 308,15 K oraz —, 318,15 K

#### 11.4.2. Izobaryczna oraz izochoryczna pojemność cieplna

Zakres molowych izobarycznych pojemności cieplnych pod ciśnieniem atmosferycznym dla cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań mieści się w przedziale od  $276,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[C_2C_1im][SCN]$  do  $719,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[C_8C_1pyr][NTf_2]$  w zakresie temperatury 293,15 – 323,15 K (Tablica A12 w Dodatku A po przeliczeniu z właściwych pojemności cieplnych). Izobaryczna pojemność cieplna jest rosnącą funkcją temperatury,  $(\partial C_p / \partial T)_p > 0$  (wybrane przykłady na Rysunku 55a). Zmiany  $(\Delta C_p / \Delta T)_p$  (w zakresie temperatury 293,15 – 323,15 K) dla analizowanych cieczy jonowych wynoszą od  $0,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[C_2C_1im][N(CN)_2]$  do  $0,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[C_8C_1pyr][NTf_2]$ . Molowe izobaryczne pojemności cieplne dla 1-pentanolu, kaprylanu metylu, dodekanu, 1-butanodiolu, 2-metylo-2,4-pentanodiolu również rosną ze wzrostem temperatury (Rysunku 55a) gdzie zmiany  $(\Delta C_p / \Delta T)_p$  (w zakresie temperatury 290 – 320 K dla kaprylanu metylu oraz 293,15 – 318,15 K dla pozostałych cieczy molekularnych) wynoszą od  $0,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla kaprylanu metylu do  $0,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla 2-metylo-2,4-pentanodiolu. Ze wzrostem ciśnienia  $C_p$  maleje,  $(\partial C_p / \partial p)_T < 0$ , dla 1-pentanolu, kaprylanu metylu, dodekanu, 1-butanodiolu, 2-metylo-2,4-pentanodiolu w badanym zakresie temperatury i ciśnienia. Zmiany  $(\Delta C_p / \Delta p)_T$  (w zakresie ciśnienia 0,1 – 100 MPa) wynoszą od  $-0,04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla 2-metylo-2,4-pentanodiolu do  $-0,09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla kaprylanu metylu w temperaturze 318,15 K,



więc wpływ ciśnienia jest dużo mniejszy od wpływu temperatury w badanym przedziale ciśnienia (Rysunek 55a i b). W przypadku cieczy jonowych jest podobnie, ale wpływ ciśnienia jest dużo bardziej subtelny i nie zawsze  $(\partial C_p/\partial p)_T < 0$ . Dla  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  występuje minimum zależności  $C_p(p)$ , dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  i  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$   $(\partial C_p/\partial p)_T > 0$ , natomiast dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  izobaryczna pojemność nie zmienia się ze wzrostem ciśnienia (Tablica A27 w Dodatku A). Maksymalne zmiany  $(\Delta C_p/\Delta p)_T$  wynoszą odpowiednio  $-0,02 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  kiedy  $(\partial C_p/\partial p)_T < 0$  oraz  $0,01 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  kiedy  $(\partial C_p/\partial p)_T > 0$  w temperaturze 318,15 K (Tablica A27 w Dodatku A). Warto jednak podkreślić, że wszystkie otrzymane zmiany izobarycznej pojemności cieplnej ze wzrostem ciśnienia do 100 MPa dla cieczy jonowych są tak niewielkie, że nie przekraczają błędu związanego z wyznaczaniem tej wielkości ( $1\cdot 10^{-2} C_p \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

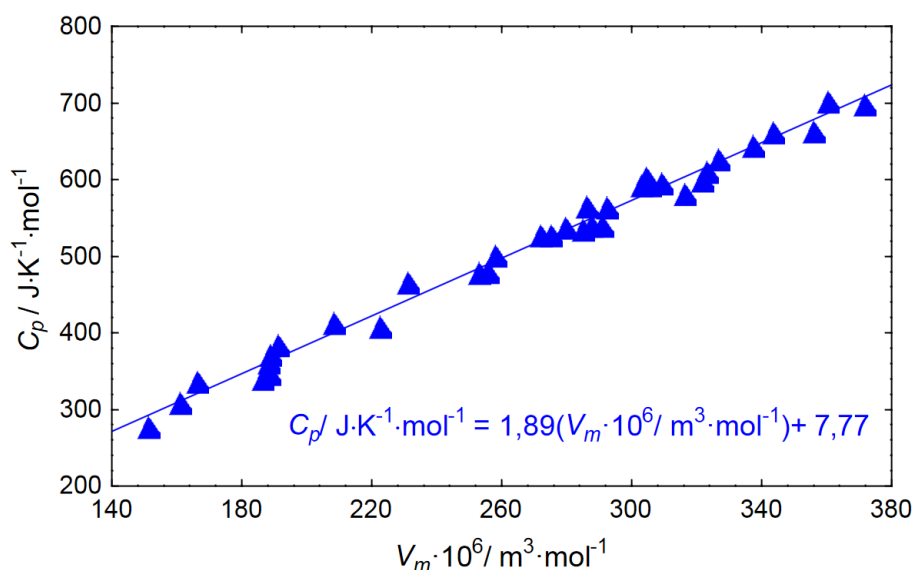


**Rysunek 55.** Molowa izobaryczna pojemność cieplna a) w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym b) w funkcji ciśnienia dla temperatury 318,15 K dla wybranych cieczy jonowych: \*,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  (0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2018]); ●,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2018];  $p > 0,1$  MPa [Musiał i wsp., 2018]); ▲,  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  (0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2017c];  $p > 0,1$  MPa [Musiał i wsp., 2017]); ◆,  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  (0,1 MPa [Zorębski i wsp., 2018];  $p > 0,1$  MPa [Dzida i wsp., 2018]); oraz ○, 2-metylo-2,4-pentanodiolu [Zorębski i wsp., 2008]; △, dodekanu (0,1 MPa [Khasanshin i wsp., 2003];  $p > 0,1$  MPa [Dzida i Cempa, 2008]); +, 1-pentanolu [Dzida, 2009a]; □, kaprylanu metylu (0,1 MPa [van Bommel i wsp., 2004];  $p > 0,1$  MPa [Żarska i wsp., 2014]); ◇, 1,2-butanodiolu (0,1 MPa [Zorębski i Góralski, 2007];  $p > 0,1$  MPa [Zorębski i Dzida, 2007])

Strechan i wsp. [Strechan i wsp., 2008], Gardas i Coutinho [Gardas i Coutinho, 2008], Paulechka i wsp. [Paulechka i wsp., 2010] jako pierwsi przedstawiali liniową korelację

molowej izobarycznej pojemności cieplnej i objętości molowej dla cieczy jonowych. Gardas i Coutinho oraz Paulechka i wsp. pokazali, że  $C_p/V_m$  jest w przybliżeniu wartością stałą wynoszącą odpowiednio  $1,937 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  [Gardas i Coutinho, 2008] oraz  $1,95 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  [Paulechka i wsp., 2010] w temperaturze 298,15 K z maksymalnym odchyleniem rzędu 5,0%. Analogiczne zestawienia wykonano dla molowych izobarycznych pojemności cieplnych (Tablica A12 w Dodatku A po przeliczeniu z właściwych pojemności cieplnych) i objętości molowych (obliczonych ze zmierzonych gęstości (Tablica A10 w Dodatku A) oraz mas molowych zestawionych w Tablicy 6) dla 29 badanych cieczy jonowych (dla  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  nie wykonano pomiarów  $C_p$ ) oraz dołączono wyniki uzyskane na tych samych przyrządach (DMA 5000 M oraz mikrokalorymetr DSC) dla szeregu  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $n = 2-8$ ) opublikowane przez Zorębskiego i wsp. [Zorębski i wsp., 2017c] (Rysunek 56). Warto zauważyć, że analizowane ciecz jonowe charakteryzuje szeroki zakres zarówno molowych pojemności cieplnych (od  $277,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  do  $697,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  w temperaturze 298,15 K) jak i objętości molowych (od  $150,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  do  $371,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  dla  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  w temperaturze 298,15 K). W temperaturze 298,15 K otrzymano nieznacznie niższą wartość  $C_p/V_m$  wynoszącą  $1,92 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ , a największe odchylenia od tej wartości wykazują  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  (5,8%) oraz  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  (5,1%). Na Rysunku 56 przedstawiono otrzymane równanie dla 298,15 K, średnie odchylenie od linii regresji wynosi  $13,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , maksymalne odchylenia są mniejsze niż 5,8%, a AARD wynosi 2,3%. Uzyskaną korelację można z powodzeniem wykorzystać do przewidywania pojemności cieplnej cieczy jonowych dysponując objętością molową. Najnowszy model przewidywania  $C_p$  metodą udziałów grupowych zaproponowany przez Ostera i wsp., oparty na skomplikowanych operacjach matematycznych, działa poprawnie dla grup cieczy jonowych, dla których jest dostępna duża baza danych pojemności cieplnej przykładowo dla cieczy jonowych z kationem na bazie imidazolu i anionem  $[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$  [Oster i wsp., 2018]. Dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  różnice pomiędzy doświadczalnymi, a obliczonymi  $C_p$  wynoszą odpowiednio 0,7% oraz 1,0% w 298,15 K. Model ten nie radzi sobie natomiast z przewidywaniem pojemności cieplnych dla cieczy jonowych zawierających np. grupy  $-\text{CN}$  w anionie. Dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  różnice pomiędzy doświadczalnymi a obliczonymi  $C_p$  wynoszą odpowiednio 14% oraz -28%. Dysponując tylko objętością molową i masą molową oraz wykorzystując analogiczną korelację jak przedstawiona na Rysunku 56 (jednak bez uwzględniania cieczy jonowych zawierających grupy  $-\text{CN}$ ), otrzymano w niniejszej pracy

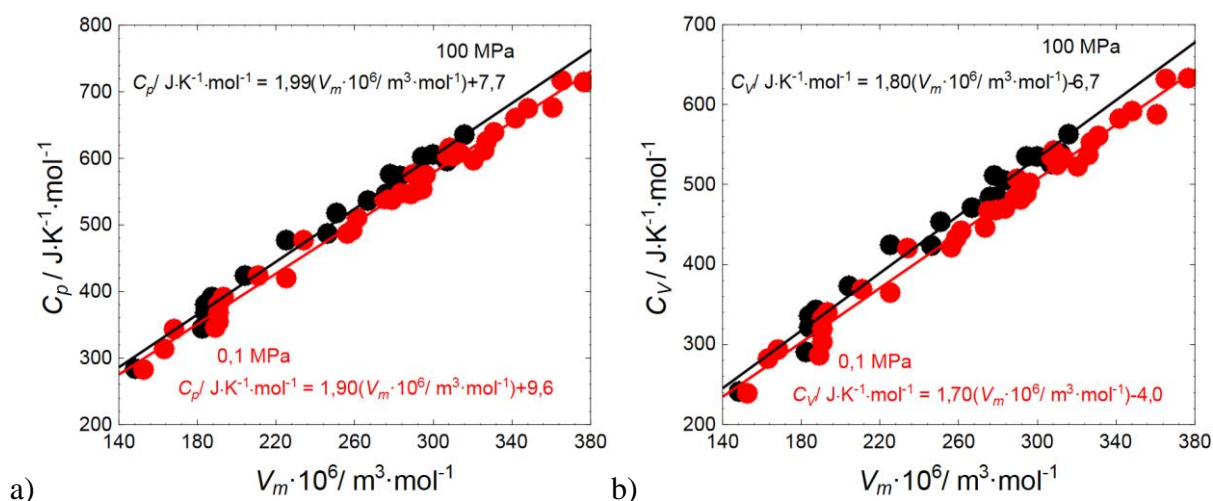
dużo lepszą zgodność z eksperymentem dla powyższych związków; różnice wynoszą odpowiednio  $-5,1\%$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  oraz  $5,5\%$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ .



**Rysunek 56.** Molowa izobaryczna pojemność cieplna w funkcji objętości molowej w temperaturze 298,15 K

W temperaturze 318,15 K średnie  $C_p/V_m$  wzrasta do wartości  $1,94 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ , a największe odchylenia od tej wartości charakteryzuje ponownie  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  (5,9%) oraz  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$  (5,6%). Przy ciśnieniu 100 MPa średnia wartość  $C_p/V_m$  wzrasta do  $2,02 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ , a największe odchylenie ma  $C_p/V_m$  dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  ( $-5,7\%$ ). Nachylenie otrzymanej prostej  $C_p(V_m)$  dla temperatury 318,15 K nie różni się znacząco od nachylenia otrzymanego dla temperatury 298,15 K (Rysunek 56 i 57a). Błąd standardowy regresji dla temperatury 318,15 K wynosi  $12,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  z maksymalnym odchyleniem mniejszym niż 6,2%,  $AARD = 2,2\%$  czyli odchylenia są również bardzo zbliżone do tych dla temperatury niższej. Nachylenie krzywej zmienia się ze wzrostem ciśnienia (Rysunek 57a). Pod ciśnieniem 100 MPa otrzymane dopasowanie obarczone jest też nieznacznie większym błędem standardowym wynoszącym  $14,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  przy zachowaniu zbliżonego maksymalnego odchylenia ( $< 6,7\%$ ),  $AARD = 2,5\%$ . Po uzyskaniu tak zadowalających rezultatów, sprawdzono czy w podobny sposób można przewidywać również molową izochoryczną pojemność cieplną (Rysunek 57b). Obliczone błędy standardowe są bardzo zbliżone do tych otrzymanych dla molowej izobarycznej pojemności cieplnej w temperaturze 318,15 K i wynoszą  $13,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  oraz  $15,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  odpowiednio pod ciśnieniem atmosferycznym i pod ciśnieniem 100 MPa. Jednak maksymalne odchylenie jest dla  $C_V$

znacznie większe i wynosi 10,6% (0,1MPa) oraz 10,1% (100MPa),  $AARD = 2,6\%$  (0,1MPa) oraz  $AARD = 3,1\%$  (100MPa) dla temperatury 318,15 K. Podsumowując, uzyskano lepsze rezultaty w przypadku przewidywania izobarycznej pojemności cieplnej zarówno pod ciśnieniem 0,1 MPa jak i pod ciśnieniem 100 MPa, jednak warto zwrócić uwagę, że o ile błąd maksymalny znacznie się różni o tyle  $AARD$  dla  $C_p$  oraz  $C_v$  jest bardzo zbliżone.



**Rysunek 57.** Molowa izobaryczna pojemność cieplna (a) oraz molowa izochoryczna pojemność cieplna (b) w funkcji objętości molowej w temperaturze 318,15 K przy ciśnieniach ●, 0,1 MPa; ●, 100MPa

### 11.4.3. Ciśnienie wewnętrzne jako kryterium klasyfikacji cieczy jonowych pod względem występujących w nich oddziaływań wodorowych

Ciśnienie wewnętrzne „jest równe ilości energii potrzebnej na jednostkową zmianę objętości w warunkach izotermicznych:

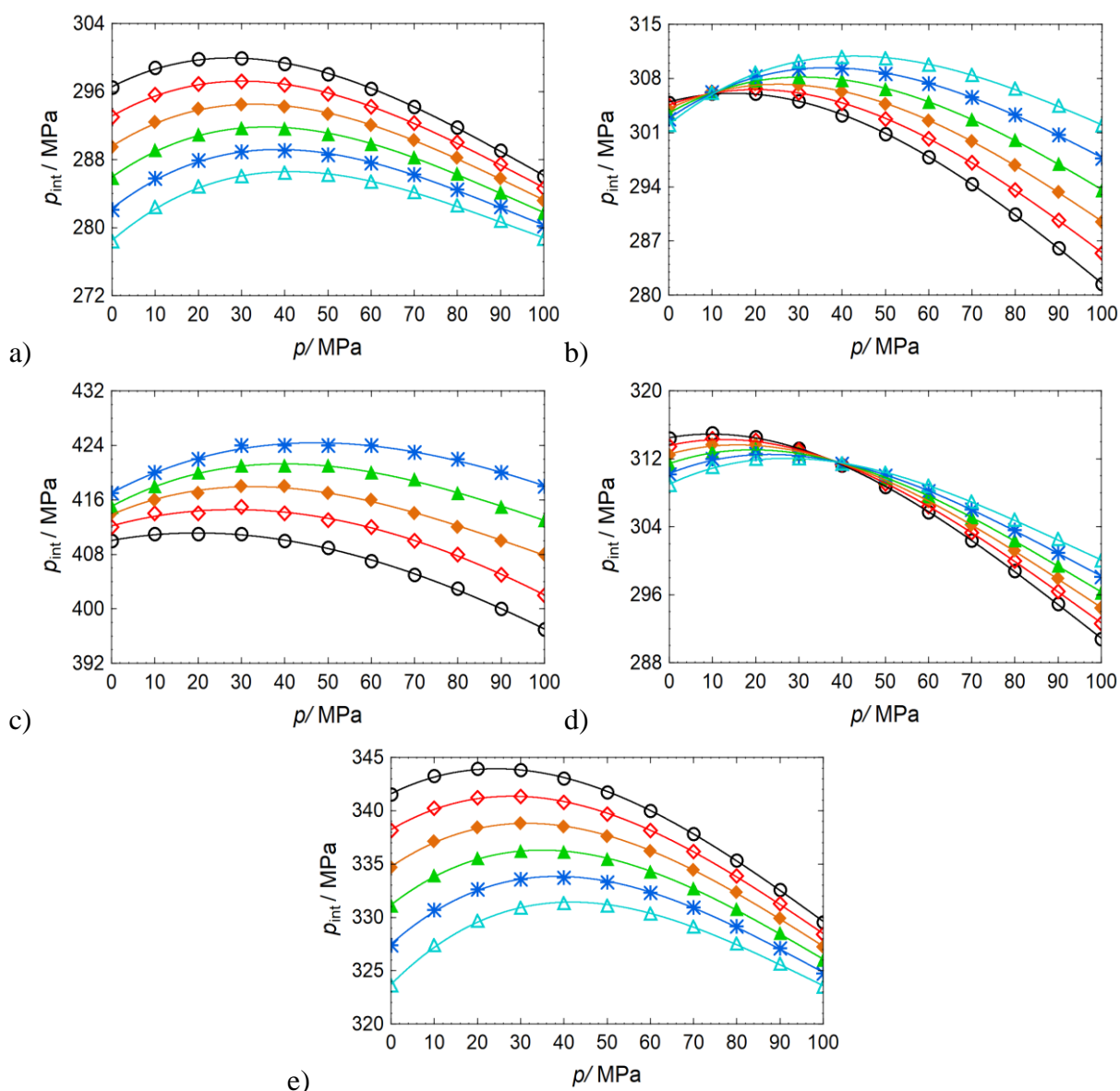
$$p_{\text{int}} \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p, \quad (33)$$

gdzie  $U$  to energia wewnętrzna,  $S$  to entropia, a  $V$  to objętość. Ze względu na występującą w definicji energię wewnętrzną, ciśnienie wewnętrzne jest wielkością uwarunkowaną siłami oddziaływań międzycząsteczkowych i określa reakcję tych sił na deformację objętości w równowagowym procesie izotermicznego rozprężenia” [Dzida, 2009b].

Generalnie, interpretacja ciśnienia wewnętrznego mimo ściśle określonego sensu fizycznego jest trudna i nadal pozostaje kwestią sporną zarówno dla cieczy molekularnych jak i dla cieczy jonowych [Zorebski i wsp., 2019]. Dotychczasowy stan wiedzy o ciśnieniu wewnętrznym dla cieczy jonowych w odniesieniu do cieczy molekularnych oraz powiązanie

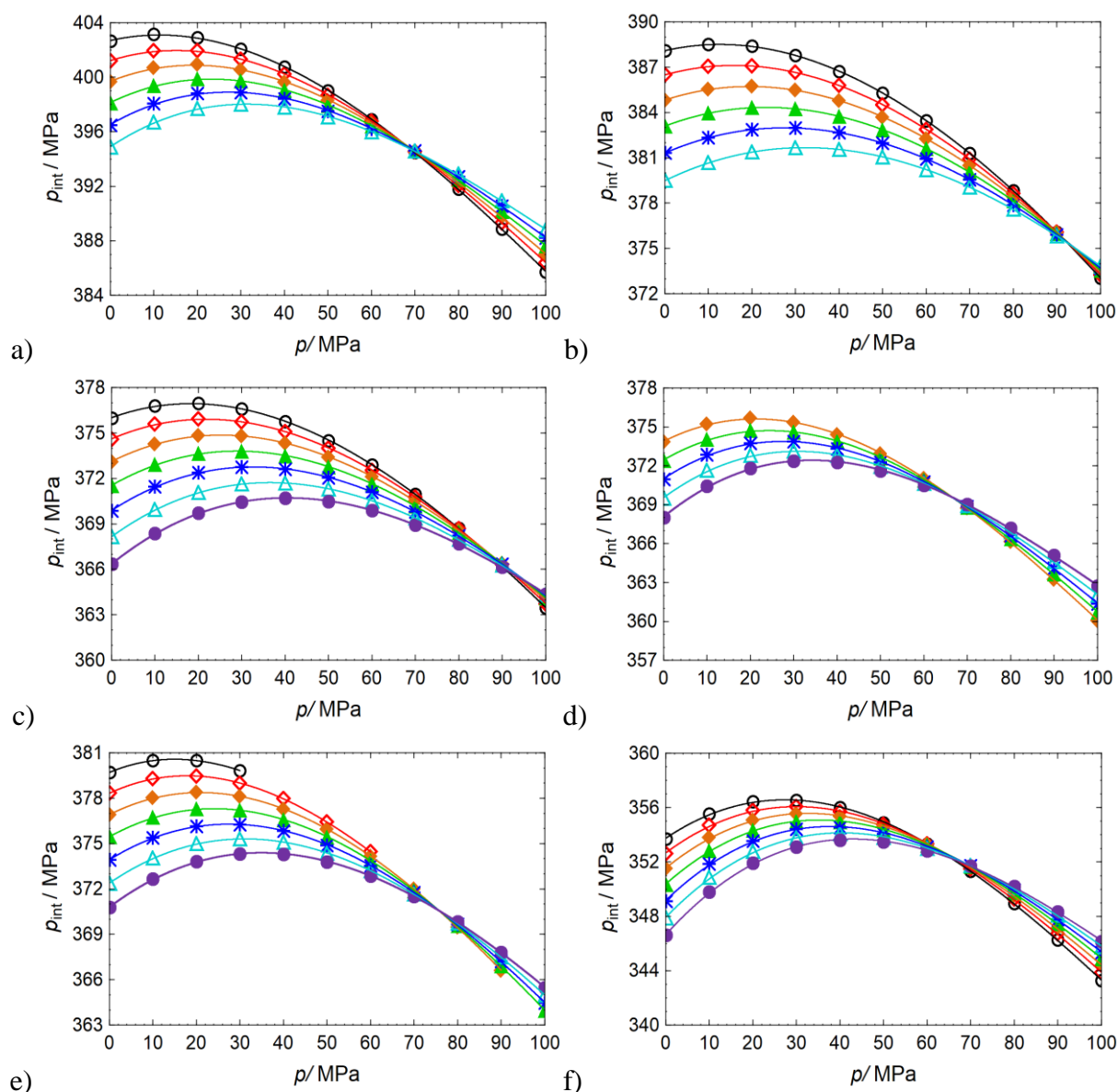
uzyskiwanych wyników ciśnienia wewnętrznego z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi można znaleźć w pracy Zorębskiego i wsp. [[Zorębski i wsp., 2019](#)]. Analiza ciśnieniowej i temperaturowej zależności ciśnienia wewnętrznego czystych cieczy jonowych pozwala sprawdzić ich zdolność do tworzenia wiązań wodorowych na podstawie analogii do alkoholi [[Dzida, 2007](#)] oraz w porównaniu z węglowodorami alifatycznymi [[Dzida i Cempa, 2008](#)], estrami [[Żarska i wsp., 2008](#)] i diolami [[Zorębski i Dzida, 2007](#); [Zorębski i wsp., 2008](#)]. Na [Rysunkach 58, 59, 60 oraz 61](#) przedstawiono zależności ciśnienia wewnętrznego w funkcji temperatury i ciśnienia odpowiednio dla cieczy molekularnych (dodekanu, 1-pentanolu, 1,2-butanodiolu, 2-metylo-2,4-pentanodiolu oraz kaprylanu metylu), cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  oraz z pozostałymi anionami. Przegląd literatury i uzyskane dane wskazują, że zakres wartości  $p_{\text{int}}$  dla aprotycznych cieczy jonowych jest węższy niż dla molekularnych cieczy organicznych. Dla większości cieczy organicznych wartości  $p_{\text{int}}$  leżą w zakresie od 200 do 600 MPa, natomiast w przypadku aprotycznych cieczy jonowych, wartości  $p_{\text{int}}$  mieszczą się w zakresie od 300 do 600 MPa [[Zorębski i wsp., 2019](#)]. Wartości  $p_{\text{int}}$  dla badanych cieczy jonowych mieszczą się w granicach od 338,9 MPa ( $[\text{C}_8\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ) do 545,8 MPa ( $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ ) pod ciśnieniem atmosferycznym w badanym zakresie temperatury ([Tablica A23 w Dodatku A](#)). Są to wartości od kilku do kilkunastu razy mniejsze w porównaniu ze stopionymi solami [[Marcus, 2013, 2017](#)].

Dla wszystkich badanych cieczy jonowych ciśnienie wewnętrzne maleje ze wzrostem temperatury niezależnie od zdolności tworzenia wiązań wodorowych między kationem i anionem ([Rysunek 30](#) oraz [Tablica A23 w Dodatku A](#)). Wartości  $(\Delta p_{\text{int}}/\Delta T)_p$  (w zakresie temperatury 293,15 – 318,15 K) pod ciśnieniem atmosferycznym wahają się w granicach od  $-0,16 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ ) do  $-0,39 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ). Ciśnienie wewnętrzne 1-pentanolu, kaprylanu metylu czy dodekanu również maleje ze wzrostem temperatury jednak zmiany  $(\Delta p_{\text{int}}/\Delta T)_p$  w zakresie temperatury 293,15 – 318,15 K dla większości analizowanych cieczy jonowych są najbardziej zbliżone do 1-pentanolu ( $-0,12 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Wpływ temperatury jest znacznie większy dla kaprylanu metylu i dodekanu ( $-0,72 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Same wartości ciśnienia wewnętrznego 1,4-butanodiolu są najbardziej zbliżone do tych otrzymanych dla badanych aprotycznych cieczy jonowych, jednak  $(\partial p_{\text{int}}/\partial T)_p > 0$ .



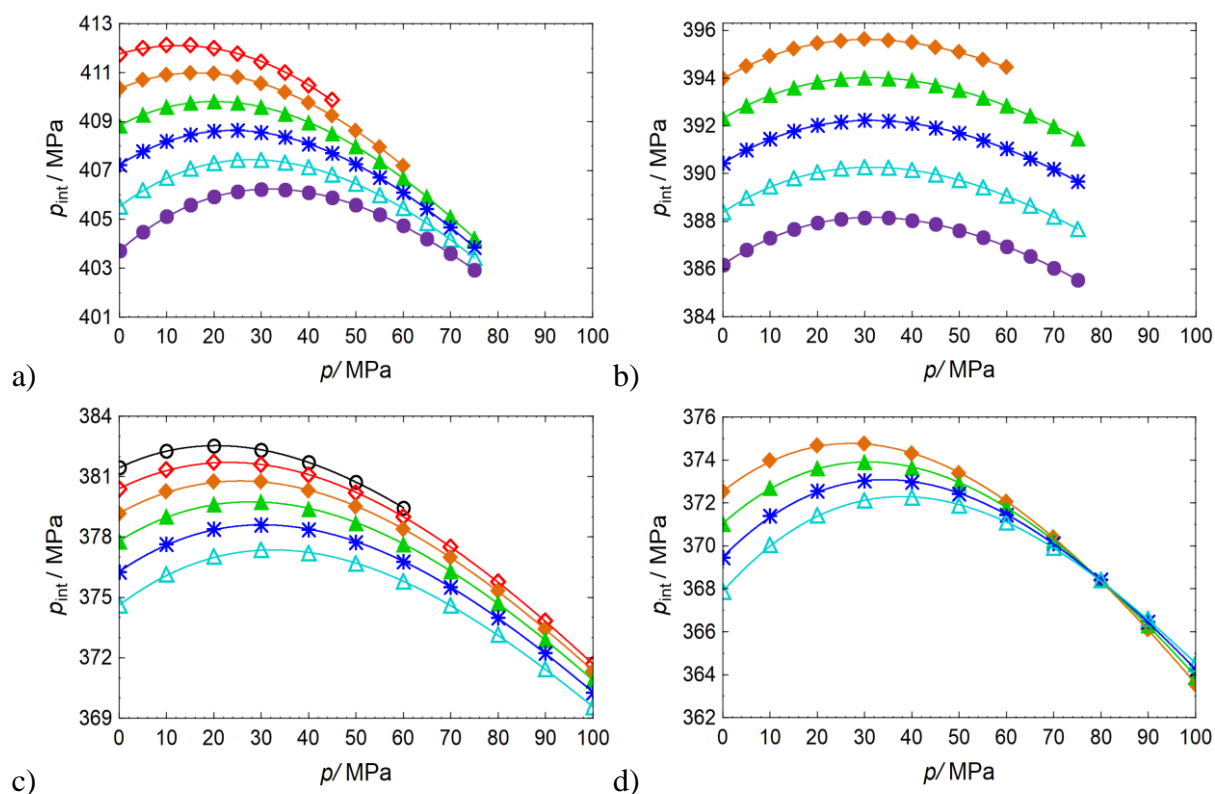
**Rysunek 58.** Ciśnienie wewnętrzne w funkcji ciśnienia dla a) dodekanu ([Zorebski i wsp., 2019] – pozwolenie nie jest wymagane – Dodatek C); b) 1-pentanolu [Zorebski i wsp., 2019]; c) 1,2-butanodiolu (Reprinted (adapted) with permission from [Zorebski i Dzida, 2007]. Copyright (2007) American Chemical Society – Dodatek C); d) 2-metylo-2,4-pentanodiolu [Zorebski i wsp., 2019]; e) kaprylanu metylu [Zorebski i wsp., 2019] w temperaturach:  $\bigcirc$ , 293,15 K;  $\diamond$ , 298,15 K;  $\blacklozenge$ , 303,15 K;  $\blacktriangle$ , 308,15 K;  $\ast$ , 313,15 K;  $\triangle$ , 318,15 K



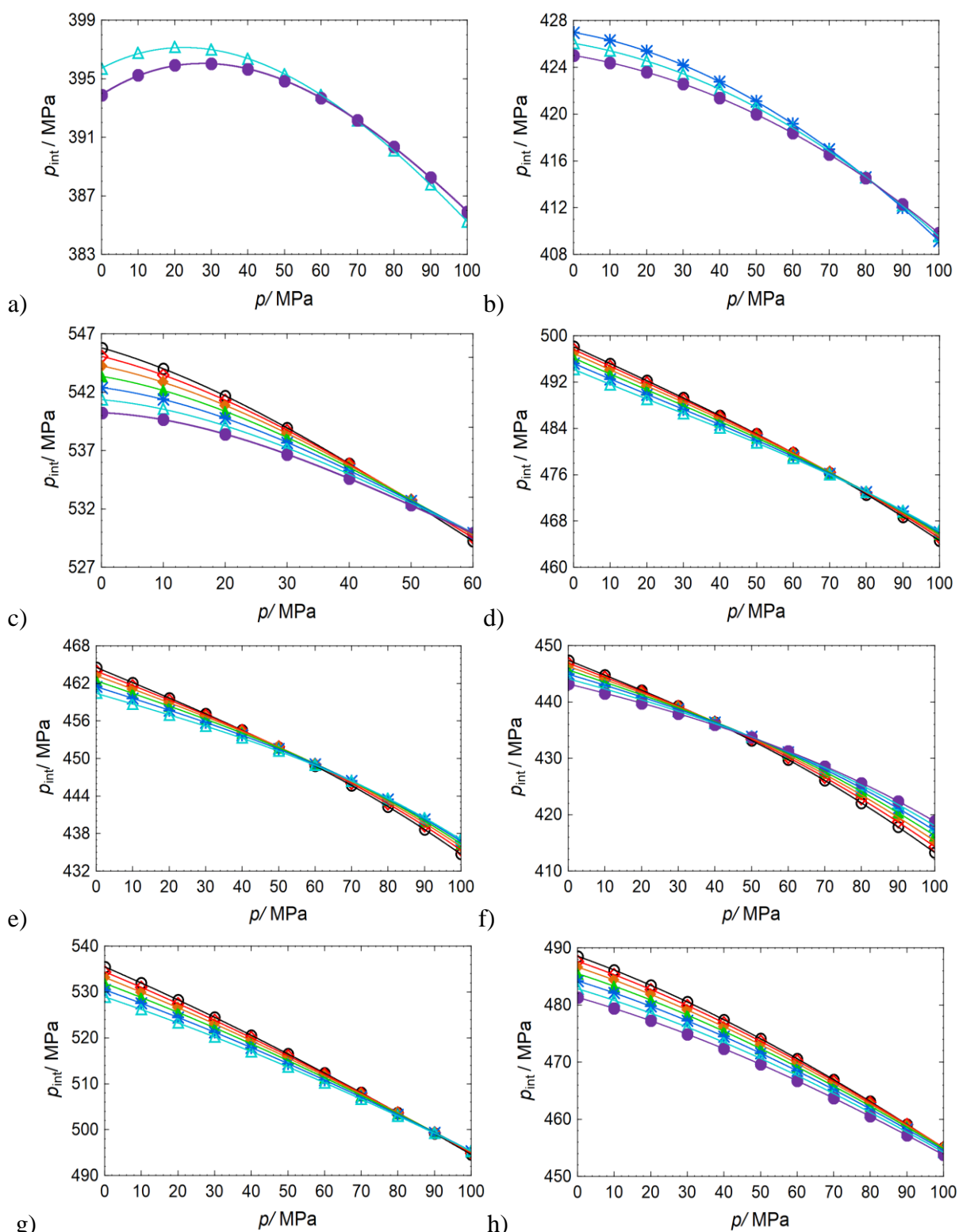


**Rysunek 59.** Ciśnienie wewnętrzne w funkcji ciśnienia dla cieczy jonowych z kationami zdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych z anionem a)  $[C_2C_1im][NTf_2]$  ([Zorębski i wsp., 2016b] – pozwolenie nie jest wymagane – Dodatek C), b)  $[C_3C_1im][NTf_2]$  ([Zorębski i wsp., 2019] – pozwolenie nie jest wymagane – Dodatek C), c)  $[C_4C_1im][NTf_2]$  [Zorębski i wsp., 2019], d)  $[C_4C_1pip][NTf_2]$ , e)  $[C_4py][NTf_2]$ , f)  $[N_{4111}][NTf_2]$  w temperaturach: ○, 293,15 K; ◇, 298,15 K; ◆, 303,15 K; ▲, 308,15 K; \*, 313,15 K; △, 318,15 K; ●, 323,15 K





**Rysunek 60.** Ciśnienie wewnętrzne w funkcji ciśnienia dla cieczy jonowych z kationami tworzącymi bardzo słabe wiązania wodorowe z anionem a)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ([Zorebski i wsp., 2019] – pozwolenie nie jest wymagane – Dodatek C), b)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2019], c)  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2019], oraz d)  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  [Zorebski i wsp., 2019] w temperaturach: ○, 293,15 K; ◇, 298,15 K; ◆, 303,15 K; ▲, 308,15 K; \*, 313,15 K; △, 318,15 K; ●, 323,15 K



**Rysunek 61.** Ciśnienie wewnętrzne w funkcji ciśnienia dla cieczy jonowych z anionami zdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych z kationem: a)  $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{DEP}]$ , b)  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{OAc}]$ , c)  $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  ([Musiał i wsp., 2019] – pozwolenie nie jest wymagane – **Dodatek C**), d)  $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  ([Zorebski i wsp., 2019] – pozwolenie nie jest wymagane – **Dodatek C**), e)  $[\text{C}_2\text{C}_{2\text{im}}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  [Zorebski i wsp., 2019], f)  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ , g)  $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{SCN}]$  oraz z anionem nietworzącym wiązań wodorowych z kationem h)  $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{C}(\text{CN})_3]$  w temperaturach:  $\circ$ , 293,15 K;  $\diamond$ , 298,15 K;  $\blacklozenge$ , 303,15 K;  $\blacktriangle$ , 308,15 K;  $\ast$ , 313,15 K;  $\triangleleft$ , 318,15 K;  $\bullet$ , 323,15 K

Dla alkanów (dodekan) i estrów (kaprylan metylu) zależności  $p_{\text{int}}(p)$  charakteryzuje maksimum  $p_{\text{int}}$ . Maksima ze wzrostem temperatury przesuwają się w kierunku wyższych ciśnień, a izotermy ze wzrostem ciśnienia zbliżają się do siebie, co sugeruje ich przecięcie przy ciśnieniach wyższych od 100 MPa (poza pomiarowym zakresem ciśnienia) (Rysunek 58a i e). W przypadku 1-pentanolu, 1,2-butanodiolu oraz 2-metylo-2,4-pentanodiolu również zależności  $p_{\text{int}}$  od ciśnienia charakteryzuje maksimum w badanym zakresie temperatury i ciśnienia, które ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych ciśnień (Rysunek 58b, c oraz d). Dla 1-pentanolu oraz 2-metylo-2,4-pentanodiolu izotermy przecinają się odpowiednio przy ciśnieniu 10 MPa oraz 37 MPa, natomiast dla 1,2-butanodiolu izotermy ze wzrostem ciśnienia oddalają się do siebie, co sugeruje ich przecięcie poniżej ciśnienia atmosferycznego. Maksimum zależności  $p_{\text{int}}(p)$  obserwuje się we wszystkich cieczach jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  i w  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{DEP}]$ , w pozostałych przypadkach ze wzrostem ciśnienia ciśnienie wewnętrzne maleje (Rysunki 59, 60 i 61a). Maksimum przesuwa się ze wzrostem temperatury w kierunku wyższych ciśnień. W badanym zakresie temperatury maksimum występuje od 10 MPa dla  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  (Rysunek 59b) w 293,15 K do 40 MPa dla  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$  w 323,15 K (Rysunek 59c i f). Istotną cechą jest obecność punktu przecięcia izoterm ciśnienia wewnętrznego dla cieczy jonowych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, następuje więc inwersja zależności temperaturowej tej wielkości poniżej 100 MPa tak jak w alkoholach [Dzida, 2007]. Jednak w porównaniu z alkoholami inwersja następuje przy wyższych ciśnieniach. W badanym zakresie temperatury i ciśnienia, przy najniższych ciśnieniach punkt przecięcia występuje dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  ( $58 \pm 2$  MPa), a przy najwyższych dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  oraz  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  ( $90 \pm 3$  MPa). Zatem podobnie jak w przypadku alkoholi ze wzrostem ciśnienia współczynnik temperaturowy ciśnienia wewnętrznego  $(\partial p_{\text{int}}/\partial T)_p$  dla cieczy jonowych tworzących wiązanie wodorowe zmienia znak z ujemnego na dodatni w zakresie ciśnienia do 100 MPa [Dzida 2007] (Rysunki 59 i 61). W przypadku cieczy jonowych izotermy przecinają się w jednym punkcie tak jak dla nierozgałęzionych alkoholi pierwszorzędowych (Rysunki 58b, 59 i 61).

Dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  ze wzrostem ciśnienia (do 100 MPa) współczynnik temperaturowy ciśnienia wewnętrznego  $(\partial p_{\text{int}}/\partial T)_p$  nie zmienia znaku (Rysunki 60a, b, c oraz 61h). Uzyskane wyniki potwierdzają zatem, że w  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$  nie tworzą się wiązania wodorowe między kationem i anionem. W przypadku  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  zależność  $p_{\text{int}}(p, T)$  może

potwierdzać, że wiązania wodorowe tworzące się przy udziale  $C^4-H$  oraz  $C^5-H$  są słabe i ich udział jest niewielki [Fumino i Ludwig, 2014]. Niejednoznaczne wyniki uzyskano natomiast dla  $[C_3C_1pyr][NTf_2]$  i  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ , w których jeśli występują wiązania wodorowe między kationem i anionem to są bardzo słabe. Tylko w przypadku  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$  izotermy  $p_{int}$  przecinają się w badanym zakresie ciśnienia ( $80 \pm 2$  MPa) (Rysunek 60d) pokrywałoby się to z sugestią Donga i wsp. [Dong i wsp., 2016], że w pirolidyniowych cieczach jonowych tworzą się słabe wiązanie wodorowe między kationem i anionem. Jednak nie ma żadnych innych przesłanek, że wiązanie takie występuje, nawet w pracy opublikowanej przez Donga i wsp. poza dwiema wzmiankami nie ma w tekście żadnego potwierdzenia ani odnośnika do literatury [Dong i wsp., 2016].

Uzyskane wyniki pokazują, że ciśnieniowa i temperaturowa zależność ciśnienia wewnętrznego może posłużyć jako kryterium klasyfikacji cieczy jonowych pod względem występujących w nich oddziaływań wodorowych. Zależność ciśnienia wewnętrznego od ciśnienia i temperatury jest na tyle czuła, że odzwierciedla występowanie lub brak wiązań wodorowych, które jeśli występują między kationem i anionem to stanowią do 16% wszystkich oddziaływań w aprotycznych cieczach jonowych [Fumino i Ludwig, 2014].

### 11.5. Metoda akustyczna jako narzędzie do poszukiwania nowych zastosowań cieczy jonowych

Metoda akustyczna pozwala na poznanie szeregu właściwości termodynamicznych związków i analizowanie ich w kontekście potencjalnych zastosowań. Dzięki uzyskanym wynikom udało się wskazać nowe potencjalne zastosowania wybranych cieczy jonowych stanowiących przedmiot badań niniejszej pracy.

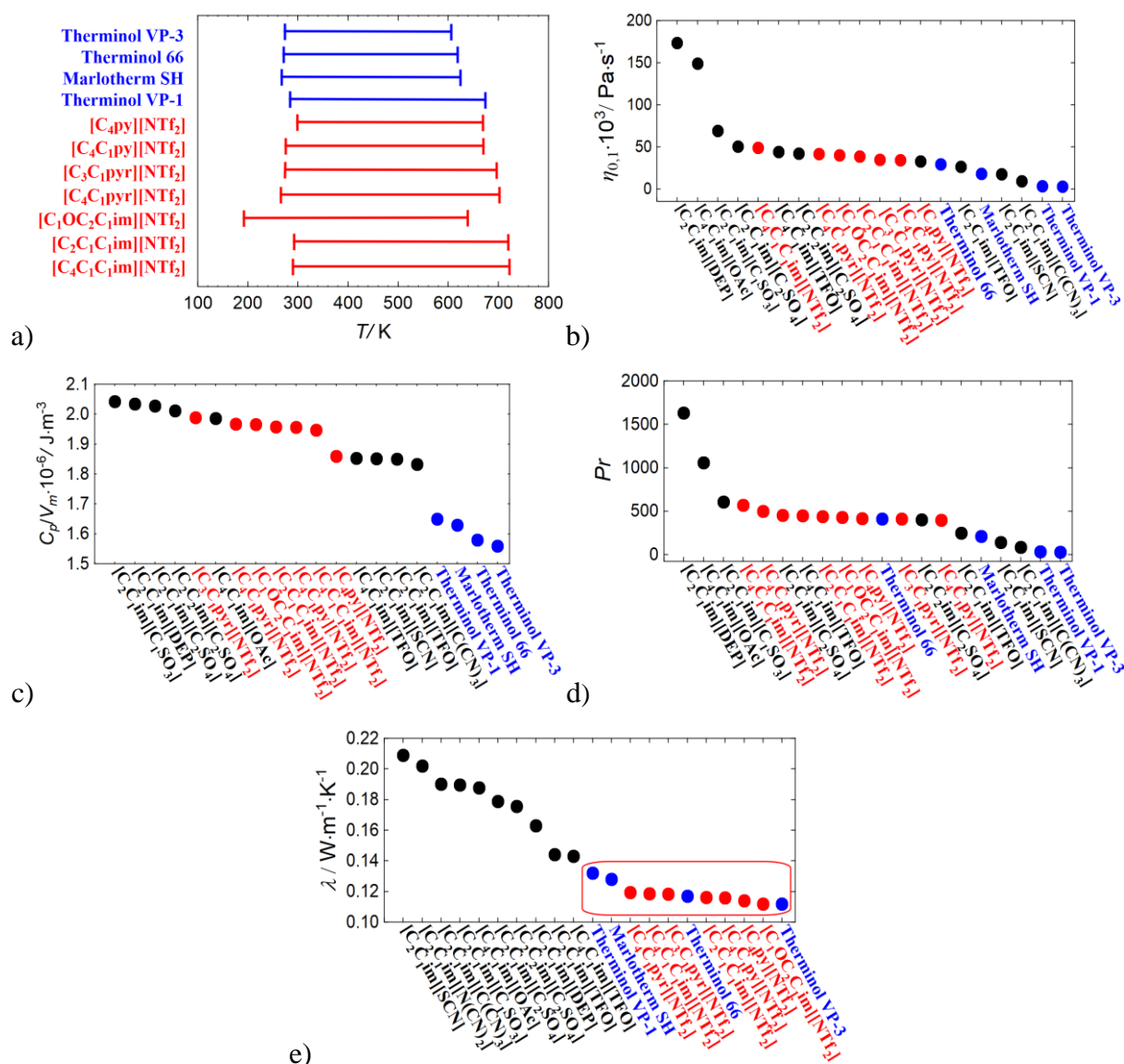
Na ogół ciecze jonowe typowane są jako rozpuszczalniki bądź płyny robocze stosowane w procesach "zamkniętych", ponieważ są nietłotne, niepalne oraz nie są wybuchowe i takie też potencjalne zastosowania badanych cieczy jonowych będą przedstawione w niniejszej pracy. Pierwszym kryterium jest wybór najmniej toksycznych cieczy jonowych. Wiele cieczy jonowych zostało uznanych za toksyczne, a w niektórych przypadkach, bardziej toksyczne niż konwencjonalne rozpuszczalniki organiczne, które mają zastąpić [Wood i wsp., 2011; Bubalo i wsp., 2014; Clarke i wsp., 2018]. Znalezienie, więc cieczy jonowych, które będą miały najmniejszy wpływ na środowisko i człowieka powinno być priorytetem.

W tym celu wykonano badania cytotoksyczności na prawidłowych komórkach skóry ludzkiej, a wyniki przedstawiono w formie wartości  $IC_{50}$ , czyli stężenia związku, które redukuje odsetek żywych komórek o 50% ([Rysunek 25](#)). Uzyskane wyniki pokazują, że zdecydowanie najmniej cytotoksyczne są ciecze jonowe z anionem etylosiarczanowym ( $[C_2C_nim][C_2SO_4]$ ) oraz kolejno z anionem dietylofosforanowym ( $[C_2C_1im][DEP]$ ). Pośród cieczy jonowych z anionem  $[NTf_2]^-$  najmniejszą cytotoksyczność wykazują pirolidyniowe ciecze jonowe z niearomatycznym pierścieniem pięciocłonowym, a największą cytotoksycznością (ponad 20 razy większą od  $[C_2C_1im][C_2SO_4]$ ) charakteryzuje się natomiast  $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$  ([Rysunek 25](#)).

### 11.5.1. Ciecze jonowe jako ciekłe nośniki ciepła

Do przenoszenia ciepła, ze źródła ciepła do odbiornika, są stosowane ciekłe lub gazowe nośniki ciepła. Ciecze jonowe dzięki dużej pojemności cieplnej i stabilności termicznej jak i optymalnemu przewodnictwu cieplnemu oraz lepkości mogą być wykorzystywane jako ciekłe nośniki ciepła [[Chernikova i wsp., 2015](#); [Musiał i wsp., 2017](#); [Musiał i wsp., 2018](#); [Zaripov i wsp., 2019](#)]. Poza izobaryczną pojemnością cieplną i przewodnictwem cieplnym, ważne jest zbadanie właściwości termofizycznych takich jak temperatura topnienia, zeszklenia i rozkładu, lepkość, gęstość, liczba Prandtla ( $Pr = c_p \cdot \eta_{0,1} / \lambda$ ) i iloraz molowej pojemności cieplnej i objętości molowej ( $C_p / V_m = c_p \cdot \rho$ ). Właściwości cieczy jonowych porównane zostały z właściwościami komercyjnych płynów do wymiany ciepła na bazie związków aromatycznych, takich jak Therminol VP-1, Therminol VP-3, Therminol 66 i Marlotherm SH ([Rysunek 62](#)). Uzyskane wyniki prowadzą do wniosku, że spośród badanych cieczy jonowych,  $[C_nC_1pyr][NTf_2]$  ( $n = 3, 4$ ) [[Musiał i wsp., 2017](#)] oraz  $[C_nC_1C_1im][NTf_2]$  ( $n = 2, 4$ ) [[Musiał i wsp., 2018](#)] najlepiej spełniają wymagania stawiane nośnikom ciepła, ale potencjał aplikacyjny w tym kierunku wykazują również pozostałe porównywane na [Rysunku 62](#) ciecze jonowe z anionem  $[NTf_2]^-$  ( $[C_4pyr][NTf_2]$ ,  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ ,  $[C_1OC_2C_1im][NTf_2]$ ). Biorąc pod uwagę również badania cytotoksyczności, najbardziej obiecujące są te zawierające w swojej strukturze kation pirolidyniowy ([Rysunek 25](#)). Właściwości termofizyczne wyżej wymienionych cieczy jonowych są podobne (przewodnictwo cieplne, liczba Prandtla, lepkość) lub lepsze (stabilność termiczna i  $C_p / V_m$ ) od tych dla powszechnie stosowanych ciekłych nośników ciepła (Therminol VP-1 [[Karta charakterystyki 1](#)], Therminol VP-3 [[Karta charakterystyki 2](#)], Therminol 66 [[Karta charakterystyki 3](#)] i Marlotherm SH [[Karta charakterystyki 4](#)]). Większość z tych cech (duża

stabilność termiczna, duża wartość ilorazu  $C_p/V_m$ , lepkość, liczba Prandtla) jest podobna dla większości analizowanych cieczy jonowych, jednak tylko ciecze jonowe z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  wykazują optymalne przewodnictwa cieplne charakterystyczne dla wysokotemperaturowych płynów przenoszących ciepło (**Rysunek 62e**).



**Rysunek 62.** Porównanie a) stabilności termicznej (TGA przedstawiono na **Rysunku A1** w **Dodatku A**), b) lepkości, c) ilorazu molowej izobarycznej pojemności cieplnej i objętości molowej ( $C_p/V_m$ ), d) liczby Prandtla oraz e) oszacowanego przewodnictwa cieplnego wybranych cieczy jonowych w temperaturze 313,15 K z komercyjnymi nośnikami ciepła [**Karty charakterystyki 1–4**; **Chernikova i wsp., 2015**; **Musiał i wsp., 2017, 2018**]



### 11.5.2. Ciecze jonowe jako płyny hydrauliczne

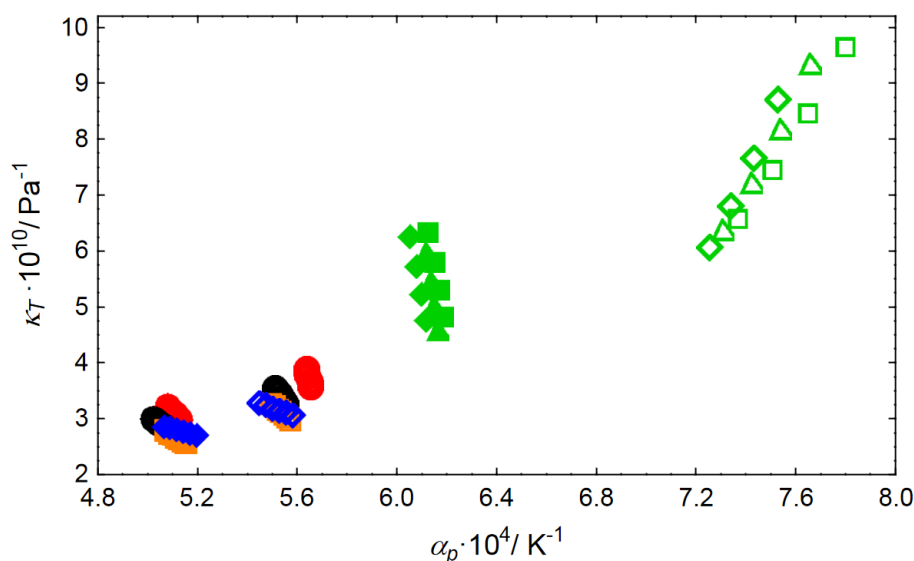
Ciecze jonowe dzięki wysokiej stabilności termicznej, szerokiemu zakresowi ciekłości, małej ściśliwości oraz niskiej prężności par mogą być wykorzystywane również jako płyny hydrauliczne [Regueira i wsp., 2014; Dzida i wsp., 2013b], których zadaniem jest przenoszenie energii z napędu hydraulicznego do odbiorników (cylindry i silniki hydrauliczne).

Najważniejszym parametrem płynu hydraulicznego jest ściśliwość [Kambic i wsp., 2014]. Musi on odznaczać się możliwie małą ściśliwością oraz możliwie małymi zmianami tego parametru przy zmianach temperatury i ciśnienia. Tylko płyn o małej ściśliwości będzie przekazywał ciśnienie w układzie bez opóźnienia i zakłóceń, przy małych stratach energii związanych ze ściskaniem samego płynu [Kambic i wsp., 2014]. Płyny hydrauliczne powinny charakteryzować się także niską prężnością par, co sprawia, że w wysokich temperaturach nie pojawia się gaz, który powodowałby znaczący wzrost ściśliwości układu. Preferowane są także płyny hydrauliczne o małej izobarycznej rozszerzalności termicznej [Placek, 2006].

Spośród badanych cieczy jonowych,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_n\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  ( $n = 1, 2$ ) charakteryzują się najmniejszą ściśliwością izotermiczną i izobaryczną rozszerzalnością termiczną (Rysunki 26 i 28 oraz Tablice A28 i A30 w Dodatku A). Ponadto wyżej wymienione ciecze jonowe charakteryzują się znacznie mniejszą ściśliwością oraz rozszerzalnością cieplną od referencyjnych płynów hydraulicznych MIN-H02 [Regueira i wsp., 2011] oraz SYN-2T [Regueira i wsp., 2011] i biodegradowalnego płynu BIO-H [Regueira i wsp., 2011], a wpływ temperatury i ciśnienia na zmiany tych stałych materiałowych jest niewielki (Rysunek 63). Ze względu na te właściwości  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  jest już wykorzystywany jako płyn hydrauliczny, znany pod komercyjną nazwą ECOENG<sup>TM</sup> 212 [Zhao, 2006; Hilgers i wsp., 2006; Schlücker, 2008], natomiast  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  jako symetryczny homolog, mający tylko o jedną grupę  $-\text{CH}_2-$  więcej w podstawniku w kationie jest bardzo słabo zbadany, a jego potencjał aplikacyjny jest równie obiecujący. Ponadto, o czym wspomniano wcześniej ciecze jonowe z anionem etylosiarczanowym są mało toksyczne (Rysunek 25), ich cytotoksyczność jest rząd mniejsza od cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym [Dzida i wsp., 2018]. Synteza cieczy jonowych z anionem etylosiarczanowym jest prosta i stosunkowo tania (tanie i łatwo dostępne substraty), a w produkcie końcowym przy syntezie z 1-metyloimidazolu i siarczanu dietylu nie otrzymuje się zanieczyszczeń w postaci



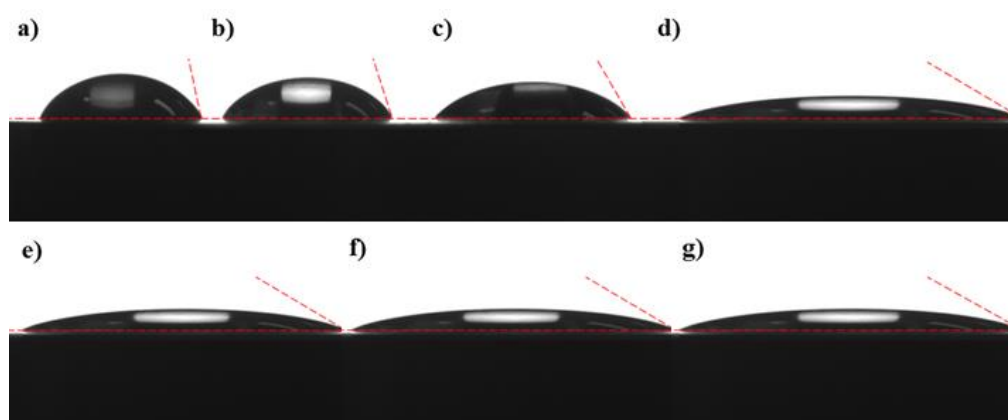
halogenków, które są zazwyczaj jednym z głównych zanieczyszczeń cieczy jonowych, powodujących wzrost ich korozyjności [Holbrey i wsp., 2002].



**Rysunek 63.** Współczynnik ściśliwości izotermicznej vs współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla: ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ),  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  (0,1 MPa [Zorebski i wsp., 2018]); ( $\circ$ ,  $\bullet$ ),  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  (0,1 MPa [Zorebski i wsp., 2018]; 50 MPa [Dzida i wsp., 2018]); ( $\circ$ ,  $\bullet$ ),  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  (0,1 MPa [Zorebski i wsp., 2018]; 50 MPa [Dzida i wsp., 2018]); ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ),  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$  [Musiał i wsp., 2019] w zakresie temperatury od 293,15 do 318,15 K; ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ), SYN-2T [Regueira i wsp., 2011]; ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ), MIN-H02 [Regueira i wsp., 2011]; ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ), BIO-H [Regueira i wsp., 2011] w zakresie temperatury od 298,15 do 373,15 K odpowiednio pod ciśnieniem atmosferycznym (puste znaczniki) i pod ciśnieniem 50 MPa (pełne znaczniki)

Dla wskazanych cieczy jonowych  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_n\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  ( $n = 1, 2$ ) wykonano również badania uzupełniające, obejmujące pomiary lepkości, napięcia powierzchniowego i kątów zwilżania (Rysunki 22b, 23d, 24, 64 oraz odpowiednio Tablice A14, A15 i A17). Pomiarów uzupełniających nie wykonano dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ , który ma wysoką temperaturę topnienia (303,8 K) [Bioucas i wsp., 2018] i w warunkach pokojowych występuje w formie przechłodzonej, co wyklucza go z dalszej aplikacji. Do porównań wybrano cztery komercyjne płyny hydrauliczne Specol L-HV 22, 32 i 46 oraz L-HL 150. „Oleje hydrauliczne Specol L-HV stosowane są w wysoko obciążonych systemach hydraulicznych takich jak układy napędowe, pracujące przy ciśnieniach do 35 MPa oraz pompy tłokowe i łopatkowe (ciśnienie do 20 MPa)” [karta charakterystyki 5]. „Specol L-HL 150 przeznaczony jest do stosowania w nisko i średnio obciążonych układach przeniesienia siły oraz napędu i sterowania hydraulicznego pracujących przy umiarkowanej temperaturze i wilgotności otoczenia” [karta charakterystyki 6]. „Oleje Specol L-HV i L-HL są zamienne

*i mieszalne z olejami o podobnej klasie lepkości i jakości” [karty charakterystyki 5 i 6]. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najbardziej zbliżone właściwości powierzchniowe do olejów hydraulicznych Specol ma  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ , który ma najniższe napięcie powierzchniowe i najlepiej zwilża stal nierdzewną AISI OH18N9 (Rysunki 23d, 24 oraz 64). Wszystkie trzy ciecze jonowe porównywane z olejami  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  oraz  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  mają lepkości mieszające się w zakresie lepkości przedstawionych olejów Specol L-HV 22, 32 i 46 (Rysunek 22b).*



**Rysunek 64.** Kąty zwilżania: a)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ , b)  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ , c)  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ , d) Specol L-HL 150, e) Specol L-HV 46, f) Specol L-HV 32, g) Specol L-HV 22 na stali nierdzewnej AISI OH18N9 w temperaturze 298 K (Reprinted (adapted) with permission from [Dzida i wsp., 2018]. Copyright (2018) American Chemical Society – Dodatek C)

Ciecze jonowe z anionem etylosiarczanowym jako mniej toksyczne mają niewątpliwie większy potencjał aplikacyjny niż pozostałe analizowane ciecze (Rysunek 25). Ze względu na przyszłe czy już obecne zastosowania szczególnie w procesach przemysłowych poza toksycznością ważna jest zarówno stabilność termiczna jak i chemiczna. Biorąc pod uwagę tylko zastosowania pod kątem płynów hydraulicznych stosowane ciecze powinny być stabilne termicznie do 339 K, przy czym średnia temperatura robocza większości płynów hydraulicznych waha się w granicach 322–327 K. W literaturze podaje się, że stabilność etylosiarczanów sięga 500 K (< 1% ubytku masy) [Holbrey i wsp., 2002] więc spełniają to kryterium. Ponadto analizowane etylosiarczany mają bardzo niskie temperatury zeszklenia ( $T_g < 200$  K [Holbrey i wsp., 2002]) co znacznie zwiększa zakres ich ciekłości i pozwala na ich stosowalność w bardzo niskich temperaturach użytkowania. Problemem może być natomiast stabilność chemiczna, a dokładniej hydroliza w obecności wody. W literaturze przedmiotu można znaleźć zarówno informacje o ich bardzo dobrej

stabilności chemicznej i potencjale aplikacyjnym [Holbrey i wsp., 2003; Jacquemin i wsp., 2008b; Oster i wsp., 2018] jak i informacje o szybkiej hydrolizie w obecności znikomej ilości wody, co znacznie ogranicza przyszłe zastosowania [Wasserscheid i wsp., 2002; Ficke i wsp., 2008; Jacquemin i wsp., 2013]. Analiza widm  $^1\text{H}$  NMR dla  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  po dwóch latach przechowywania (z zawartością wody poniżej 100 ppm) pokazała, że ciecz jest stabilna chemicznie w czasie przy małej zawartości wody (Rysunek A2a w Dodatku A) [Dzida i wsp., 2018]. Dla porównania zanalizowano próbkę z dużą zawartością wody (>10000 ppm) po dwóch miesiącach przechowywania i na widmie widoczny jest pik pochodzący od alkoholu powstałego podczas hydrolizy (Rysunek A2b w Dodatku A). Z kolei  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$  jest bardzo higroskopijny. Jednak woda w postaci wolnej jest w każdym systemie hydraulicznym substancją niszczącą nie tylko elementy konstrukcyjne, z powodu występującej w jej obecności korozji, ale również ciecz hydrauliczne, gdyż powoduje ich hydrolizę (podobnie jak w przypadku etylosiarczanów), zmianę lepkości oraz zmianę właściwości smarnych i przeciwzużyciowych. Zatem potwierdzono, że  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  jest dobrym płynem hydraulicznym, a  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  wydaje się być równie dobrym kandydatem.

## 12. Podsumowanie

Wyniki badań właściwości akustycznych i termodynamicznych potwierdzają, że ciecz jonowe są układami skomplikowanymi. Rzadko zdarza się, aby poszczególni naukowcy byli ekspertami w całej dziedzinie cieczy jonowych, albo nawet byli tym zainteresowani, co nie dziwi patrząc na liczbę możliwych kombinacji kation-anion. Grupy badawcze najczęściej koncentrują się obecnie na jednej lub dwóch z aplikacji cieczy jonowych lub na podgrupie ich fizycznych właściwości. Właściwości cieczy jonowych są determinowane strukturą anionu i kationu. Ponadto subtelna równowaga między siłami kulombowskimi, wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami van der Waalsa ma ogromne znaczenie dla poznania właściwości cieczy jonowych. Należy podkreślić, że wiązanie wodorowe odgrywa ważną rolę we właściwościach cieczy jonowych, dlatego też w tak wielu aspektach udział wiązań wodorowych był opisywany.

W niniejszej pracy skupiono się na dokonaniu pełnej charakterystyki termodynamicznej aprotycznych cieczy jonowych stosując metodę akustyczną. Wyznaczono wiarygodne temperaturowe i ciśnieniowe zależności wielkości termodynamicznych zarówno

gibbsowskich, takich jak gęstość, molowa izobaryczna pojemność cieplna, ściśliwość izotermiczna, izobaryczna rozszerzalność termiczna jak i niegibbsowskich, takich jak ściśliwość izoentropowa, izochoryczna pojemność cieplna, ciśnienie wewnętrzne.

Określono wpływ budowy cieczy jonowych (struktura anionu i kationu) na wartości prędkości ultradźwięków oraz na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej oraz innych wielkości (gibbsowskich i niegibbsowskich) wywołane zmianami ciśnienia.

Potwierdzono obecność minimum prędkości ultradźwięków w funkcji długości łańcucha węglowego podstawnika w kationie w cieczach jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  na przykładzie  $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$  oraz  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ . Jednocześnie zaobserwowano brak minimum w następnym dostępnym (biorąc pod uwagę rozmiar anionu) szeregu  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$ , dzięki czemu pewne jest, że minimum zależności  $u_{0,1}(n)$  jest bezpośrednio związane z dużym, słabo koordynującym anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ . Minimum ze wzrostem ciśnienia przesuwa się w kierunku krótszego łańcucha węglowego w kationie, co wiąże się ze wzrostem sił kohezji. Minimum pod ciśnieniem atmosferycznym dla cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  (dla  $n = 4 \div 6$  zależnie od kationu) zaobserwowano również w przebiegu entalpii powierzchniowej w funkcji długości łańcucha węglowego w kationie. Uzyskane wyniki dla entalpii powierzchniowej jakościowo są odwzorowaniem wyników uzyskanych dla prędkości propagacji fali ultradźwiękowej. W przypadku entropii powierzchniowej również widać różnice między szeregami  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ ,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  i  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ , pośrednim szeregiem  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{TFO}]$  oraz szeregami z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ . Jednocześnie warto byłoby zbadać szereg z jeszcze większym i słabiej koordynującym anionem tris(pentafluoroetylo)-trifluorofosforanowym czy bis(pentafluoroetylosulfonylo)imidkowym, jednak nie są to próbki dostępne komercyjnie.

Wykazano, że zależność ciśnieniowa i temperaturowa ciśnienia wewnętrznego zależy od struktury cieczy jonowych oraz charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych, znaleziono analogie do molekularnych cieczy jonowych.

Znaleziono nowe zastosowania cieczy jonowych jako ciekłych nośników ciepła i płynów hydraulicznych. Wskazano, że najbardziej obiecującymi kandydatami są  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$  jako ciekłe nośniki ciepła oraz  $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$  jako płyn hydrauliczny.

## DODATEK A

W Dodatku A zamieszczono:

- Wyniki doświadczalne: współczynnik załamania światła w temperaturze 298,15 K, prędkość ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym, długość drogi akustycznej w układzie z przetwornikiem z niobianu litu, temperaturową zależność gęstości, prędkości ultradźwięków oraz lepkości dynamicznej mieszanin  $[\text{C}_8\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}(1)+\text{H}_2\text{O}(2)$ , przewodnictwo właściwe i molowe w funkcji temperatury i ciśnienia, fazową prędkość ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia, gęstość pod ciśnieniem atmosferycznym, właściwą izobaryczną pojemność cieplną, lepkość pod ciśnieniem atmosferycznym, napięcie powierzchniowe, kąty zwilżania na stali nierdzewnej w temperaturze 298 K, cytotoksyczność w temperaturze 310,15 K, widma  $^1\text{H}$  NMR dla  $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ .
- Wyniki obliczeń pod ciśnieniem atmosferycznym: entropię powierzchniową i entalpię powierzchniową, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, molową izochoryczną pojemność cieplną, ciśnienie wewnętrzne, oszacowane przewodnictwo cieplne, współczynniki  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $h_i$ , wraz ze średnimi odchyleniami od linii regresji  $\delta u_{0,1}$ ,  $\delta \rho_{0,1}$ ,  $\delta c_p$ .
- Wyniki obliczeń pod wysokimi ciśnieniami: współczynniki  $a_{ij}$ ,  $w_{ij}$  oraz odchylenia standardowe odpowiednio  $\delta u$ ,  $\delta \log A$ , gęstość, współczynniki równania Taita, molowa izobaryczna pojemność cieplna, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, molową izochoryczną pojemność cieplną, ciśnienie wewnętrzne.

## DODATEK B

W Dodatku B uzyskane wyniki: prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury i ciśnienia, gęstości, pojemności cieplnej, lepkości i napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym oraz współczynnika załamania światła w temperaturze 298,15 K zostały porównane z dostępnymi danymi literaturowymi i krytycznie przeanalizowane. Porównano również obliczone gęstości, współczynniki izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz ściśliwości izotermicznej w funkcji temperatury i ciśnienia otrzymane metodą akustyczną.

## DODATEK C

W **Dodatku C** zamieszczono pozwolenia (ang. *permissions*) na:

- użycie rysunków z następujących publikacji: [Canongia Lopes i Pádúa, 2006](#); [Koller i wsp., 2017](#); [Chen i wsp., 2014](#); [Vilas i wsp., 2015](#); [Zorębski i Dzida, 2007](#); [Ramya i wsp., 2015](#),
- użycie tablic i/lub rysunków z prac, w których opublikowane zostały wyniki badań, będące przedmiotem dysertacji: [Zorębski i wsp., 2017a](#); [Zorębski i wsp., 2018](#); [Musiał i wsp., 2018](#); [Dzida i wsp., 2018](#).

W **Dodatku C** zamieszczono również informację, że nie są wymagane pozwolenia na umieszczenie w dysertacji tablic i/lub rysunków z następujących prac: [Musiał i wsp., 2017](#); [Musiał i wsp., 2019](#); [Zorębski i wsp., 2019](#); [Dzida i wsp., 2019](#); Zorębski i wsp., 2016b.

## 13. Podziękowania

- Firmie Anton Paar za wypożyczenie przyrządu do pomiarów grupowej prędkości ultradźwięków DSA 5000 M oraz lepkościomierza Lovis 2000 M/ME.
- Firmie Specol Sp. z o. o. za udostępnienie próbek Specol L-HV 22, 32, 46 oraz L-HL 150.
- Dr. Johanowi Jacquemin i dr. Peterowi Goodrich za zsyntezowanie  $[C_npy][NTf_2]$  ( $n = 2, 3, 4, 6, 8$ ).
- Prof. zw. dr. hab. Marianowi Paluchowi oraz dr hab. Żanecie Wojnarowskiej za udostępnienie aparatury do pomiarów przewodnictwa właściwego i wszelką pomoc w analizie otrzymanych danych.
- Dr. hab. Robertowi Musiołowi, dr Annie Mrozek-Wilczkiewicz, dr Katarzynie Malarz, mgr. Michałowi Kuczakowi za pomiary cytotoksyczności.
- Mgr. inż. Michałowi Zorębskiemu za pomiary izobarycznej pojemności cieplnej.
- Dr. Sławomirowi Maślance za pomiary TGA.
- Mgr Danucie Kwapulińskiej za pomiary widm  $^1H$  NMR.
- Mgr Sylwii Jęzak (Machalskiej) za wysokociśnieniowe pomiary prędkości ultradźwięków w  $[C_2C_{1im}][DEP]$ .

- Mgr Monice Żarskiej i mgr Justynie Skowronek za pomiary prędkości ultradźwięków, gęstości i lepkości dla  $[C_8C_{1im}]Cl$  oraz jego mieszanin z wodą ( $[C_8C_{1im}]Cl(1) + H_2O(2)$ ).

## 14. Literatura

- Almeida** H. F. D., Teles A. R. R., Lopes-da-Silva J. A., Coutinho J. A. P., Freire M. G., Influence of the anion on the surface tension of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 49–54.
- Almeida** H. F. D., Freire M. G., Fernandes A. M., Lopes-da-Silva J. A., Morgado P., Shimizu K., Filipe E. J. M., Canongia Lopes J. N., Santos L. M. N. B. F., Coutinho J. A., Cation alkyl side chain length and symmetry effects on the surface tension of ionic liquids. *Langmuir* **2014**, *30*, 6408–6418.
- Almeida** H. F. D., Carvalho P. J., Kurnia K. A., Lopes-da-Silva J. A., Coutinho J. A. P., Freire M. G., Surface tensions of ionic liquids: Non-regular trend along the number of cyano groups. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *409*, 458–465.
- AlTuwaïm** M. S., Alkhalidi K. H. A. E., Al-Jimaz A. S., Mohammad A. A., Temperature Dependence of Physicochemical Properties of Imidazolium–, Pyrrolidinium–, and Phosphonium– Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 1955–1963.
- Amarasekara** A. S., Acidic ionic liquids. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6133–6183.
- Andresova** A., Bendova M., Wagner Z., Schwarz J., Feder-Kubis J., Influence of the alkyl side chain length on the thermophysical properties of chiral ionic liquids with a (1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-menthol substituent and data analysis by means of mathematical gnostics. *J. Mol. Liq.* **2017**, *242*, 336–348.
- Aparicio** S., Atilhan M., Khraisheh M., Alcalde R., Study on Hydroxylammonium–Based Ionic Liquids. I. Characterization. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12473–12486.
- Araujo** J. M. M., Pereiro A. B., Alves F., Marrucho I. M., Rebelo L. P. N., Nucleic acid bases in 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquids: A thermophysical and ionic conductivity analysis. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *57*, 1–8.
- Arce** A., Rodríguez O., Soto A., tert-Amyl Ethyl Ether Separation from its Mixtures with Ethanol Using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid–Liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 8323–8327.
- Atilhan** M., Jacquemin J., Rooney D. W., Khraisheh M., Aparicio S., Viscous Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 16774–16785.
- Axtel** D. T., Good B. W., Porterfield W. W., Yoke J. T., “Fused salts” at room temperature. Spectroscopic and Other studies of liquid Chlorocuprates(I). *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4555–4559.
- Azizian** S., Hemmati M., Surface tension of binary mixtures of ethanol+ ethylene glycol from 20 to 50 C. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 662–663.
- Bandres** I., Alcalde R., Lafuente C., Atilhan M., Aparicio S., On the Viscosity of Pyridinium Based Ionic Liquids: An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12499–12513.



- Benito J.**, Garcia–Mardones M., Perez–Gregorio V., Gascon I., Lafuente C., Physicochemical Study of *n*-Ethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid. *J. Solution Chem.* **2014**, *43*, 696–710.
- Bhattacharjee A.**, Luis A., Lopes–da–Silva J. A., Freire M. G., Carvalho P. J., Coutinho J. A. P., Thermophysical properties of sulfonium– and ammonium–based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *381*, 36–45.
- Bioucas F. E. B.**, Vieira S. I. C., Lourenço M. J. V., Vieira dos Santos F. J., Nieto de Castro C. A., Massonne K., [C<sub>2</sub>mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]-A Suitable New Heat Transfer Fluid? Part 1. Thermophysical and Toxicological Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 8541–8551.
- Bubalo M. C.**, Radošević K., Redovniković I. R., Halambek J., Srček V. G., A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *99*, 1–12.
- Burakowski A.**, Gliński J., Solvation numbers of alcohols in *n*-heptane and alcohols in *n*-propanol diluted liquid mixtures from the acoustic Pasynski method, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *453*, 178–182.
- Canongia Lopes J. N.**, Pádua A. A. H., Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335.
- Carvalho P. J.**, Freire M. G., Marrucho I. M., Queimada A. J., Coutinho J. A. P., Surface Tensions for the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) imide Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1346–1350.
- Chaban V. V.**, The tricyanomethanide anion favors low viscosity of the pure ionic liquid and its aqueous mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 31839–31849.
- Chaudhary G. R.**, Bansal S., Mehta S. K., Ahluwalia A. S., Thermophysical and Spectroscopic Studies of Pure 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Its Aqueous Mixtures. *J. Solution Chem.* **2014**, *43*, 340–359.
- Chen S.**, Zhang S., Liu X., Wang J., Wang J., Dong K., Sun J., Xu B., Ionic liquid clusters: structure, formation mechanism, and effect on the behavior of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5893–5906.
- Chernikova E. A.**, Glukhov L. M., Krasovskiy V. G., Kustov L. M., Vorobyeva M. G., Koroteev A. A. E., Ionic liquids as heat transfer fluids: comparison with known systems, possible applications, advantages and disadvantages. *Russ. Chem. Rev.* **2015**, *84*, 875–890.
- Clarke C. J.**, Tu W. C., Levers O., Bröhl A., Hallett J. P., Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 747–800.
- Cook R. L.**, King H. E., Herbst C. A., Herschbach D. R., Pressure and temperature dependent viscosity of two glass forming liquids: Glycerol and dibutyl phthalate. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5178–5189.
- Deive F. J.**, Rivas M. A., Rodríguez A., Study of Thermodynamic and Transport Properties of Phosphonium–Based Ionic Liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *62*, 98–103.
- Del Grosso V. A.**, Mader C. W., Speed of Sound in Pure Water. *J. Acoust. Soc. Amer.* **1972**, *52*, 1442 – 1446.
- Domańska U.**, Wlazło M., Effect of the cation and anion of the ionic liquid on desulfurization of model fuels. *Fuel* **2014**, *134*, 114–125.

- Domańska U.**, Wiśniewska A., Dąbrowski Z., Więckowski M., Ionic Liquids as Efficient Extractants for Quercetin from Red Onion (*Allium cepa* L.). *J. Appl. Sol. Chem. Model.* **2018a**, 7, 21–38.
- Domańska U.**, Wlazło M., Karpińska M., Zawadzki M., New ionic liquid [P<sub>4</sub>, 4, 4, 4][NTf<sub>2</sub>] in bio-butanol extraction on investigation of limiting activity coefficients. *Fluid Phase Equilib.* **2018b**, 475, 89–94.
- Domańska U.**, Karpińska M., Wiśniewska A., Dąbrowski Z., Ammonium ionic liquids in extraction of bio-butan-1-ol from water phase using activity coefficients at infinite dilution. *Fluid Phase Equilib.* **2019**, 479, 9–16.
- Dong K.**, Zhang S., Wang J., Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6744–6764.
- Dzida M.**, Żak A., Ernst S., Thermodynamic and acoustic properties of binary mixtures of alcohols and alkanes. I. Speed of sound in (ethanol + *n*-heptane) under elevated pressures. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, 37, 405–414.
- Dzida M.**, **Chorażewski M.**, komunikat prywatny, Uniwersytet Śląski, Katowice, **2006**
- Dzida M.**, Chorażewski M., Zorębski M., Mańka R., Modifications of a High Pressure Device for Speed of Sound Measurements in Liquids. *J. Phys. IV* **2006**, 137, 203–207.
- Dzida M.**, Speeds of sound, densities, isobaric thermal expansion, compressibilities and internal pressures of heptan-1-ol, octan-1-ol, nonan-1-ol and decan-1-ol at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 521–531.
- Dzida M.**, **Cempa M.**, Thermodynamic and acoustic properties of (heptane + dodecane) mixtures under elevated pressures. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 1531–1541.
- Dzida M.**, Study of the Effects of Temperature and Pressure on the Thermodynamic and Acoustic Properties of Pentan-1-ol, 2-Methyl-2-butanol, and Cyclopentanol in the Pressure Range from (0.1 to 100) MPa and Temperature from (293 to 318) K. *J. Chem. Eng. Data* **2009a**, 54, 1034–1040.
- Dzida M.**, Wpływ budowy alkoholu na oddziaływania międzycząsteczkowe i ich zależność od ciśnienia i temperatury w binarnych mieszaninach z heptanem, *Autoreferat do cyklu prac przedstawionych Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego celem ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego*, Katowice **2009b**
- Dzida M.**, Chorażewski M., Geppert-Rybczyńska M., Zorębski E., Zorębski M., Żarska M., Czech B., Speed of Sound and Adiabatic Compressibility of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Under Pressures up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2013a**, 58, 1571–1576.
- Dzida M.**, Zorębski E., Chorażewski M., Heintz A., Compressibility of Ionic Liquids as a Hydraulic Fluids. *Przem. Chem.* **2013b**, 92, 1595–1597.
- Dzida M.**, Zorębski E., Zorębski M., Żarska M., Geppert-Rybczyńska M., Chorażewski M., Jacquemin J., Cibulka I., Speed of Sound and Ultrasound Absorption in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3883–3929.
- Dzida M.**, **Musiał M.**, **Zorębski E.**, **Malarz K.**, **Mrozek-Wilczkiewicz A.**, **Musiol R.**, **Skowronek J.**, **Piński M.**, Comparative Study of the High Pressure Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium and 1,3-Diethylimidazolium Ethyl Sulfates for Use as Sustainable and Efficient Hydraulic Fluids. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 10934–10943.

- Dzida M., Musiał M., Zorebski E., Zorebski M., Jacquemin J., Goodrich P., Wojnarowska Z., Paluch M., Comparative study of effect of alkyl chain length on thermophysical characteristics of five *N*-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imides with imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2019**, *278*, 401–412.**
- El Seoud O. A., Pires P. A. R., Abdel-Moghny T., Bastos E. L.,** Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 296–304.
- Endo T., Hoshino S., Shimizu Y., Fujii K., Nishikawa K.,** Comprehensive Conformational and Rotational Analyses of the Butyl Group in Cyclic Cations: DFT Calculations for Imidazolium, Pyridinium, Pyrrolidinium, and Piperidinium. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 10336–10349.
- Ernst S.,** Zastosowania spektroskopii ultradźwiękowej w badaniu reakcji chemicznych. Elementy akustyki molekularnej, Skrypty Uniwersytetu Śląskiego, Uniwersytet Śląski, Katowice, **1991**.
- Esperança J. M. S. S., Visak Z. P., Plechkova N. V., Seddon K. R., Guedes H. J. R., Rebelo L. P. N.,** Density, Speed of Sound, and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids Over an Extended Pressure Range. 4. [C<sub>3</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] and [C<sub>5</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2009–2015.
- Feder-Kubis J., Geppert-Rybczyńska M., Musiał M., Talik E., Guzik A.,** Exploring the surface activity of a homologues series of functionalized ionic liquids with a natural chiral substituent:(-)-menthol in a cation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2017**, *529*, 725–732.
- Ficke L. E., Rodriguez H., Brennecke J. F.,** Heat Capacities and Excess Enthalpies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids and Water. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2112–2119.
- Ficke L. E., Novak R., Brennecke J. F.,** Thermodynamic and Thermophysical Properties of Ionic Liquid + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4946–4950.
- Ford W. T., Hauri R. T., Hart D. J.,** Syntheses and properties of molten Tetraalkylammonium Tetraalkylborides. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3916–3918.
- Ford W. T., Hauri R. T., Smith S. G.,** Nucleophilic Reactivities of halide ions in molten Triethyl-*n*-hexylammonium Triethyl-*n*-hexylboride. *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4316–4318.
- França J. M., Nieto de Castro C. A., Lopes M. M., Nunes V. M.,** Influence of Thermophysical Properties of Ionic Liquids in Chemical Process Design. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2569–2575.
- Freemantle M.,** Designer solvents - ionic liquids may boost clean technology development. *Chem. Eng. News.* **1998**, *76*, 32–37.
- Freire M. G., Teles A. R. R., Rocha M. A. A., Schröder B., Neves C. M. S. S., Carvalho P. J., Evtuguin D. V., Santos L. M. N. B. F., Coutinho J. A. P.,** Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4813–4822.
- Fröba A. P., Rausch M. H., Krzeminski K., Assenbaum D., Wasserscheid P., Leipertz A.,** Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction. *Int. J. Thermophys.* **2010**, *31*, 2059–2077.

- Fujii K.**, Fujimori T., Takamuku T., Kanzaki R., Umebayashi Y., Ishiguro S. I., Conformational equilibrium of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8179–8183.
- Fukuda M.**, Terazima M., Kimura Y., Sound Velocity Dispersion in Room Temperature Ionic liquids Studied Using the Transient Grating Method. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114508–1–8.
- Fumino K.**, **Ludwig R.**, Analyzing the interaction energies between cation and anion in ionic liquids: The subtle balance between Coulomb forces and hydrogen bonding. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 94–102.
- Gaciño F. M.**, Regueira T., Lugo L., Comunas M. J. P., Fernandez J., Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4984–4999.
- Gaciño F. M.**, Paredes X., Comunas M. J. P., Fernandez J., Effect of the pressure on the viscosities of ionic liquids: Experimental values for 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and two bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide salts. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 302–309.
- Gaciño F. M.**, Paredes X., Comuñas M. J., Fernández J., Pressure dependence on the viscosities of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and two tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate based ionic liquids: New measurements and modelling. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *62*, 162–169.
- Gaciño F. M.**, Regueira T., Comunas M. J. P., Lugo L., Fernandez J., Density and isothermal compressibility for two trialkylimidazolium-based ionic liquids at temperatures from (278 to 398) K and up to 120 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *81*, 124–130.
- Garcia-Miaja G.**, Troncoso J., Romani L., Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *274*, 59–67.
- Garcia-Miaja G.**, Troncoso J., Romani L., Excess molar properties for binary systems of alkylimidazolium-based ionic liquids + nitromethane. Experimental results and ERAS-model calculations. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 334–341.
- Gardas R. L.**, Freire M. G., Carvalho P. J., Marrucho I. M., Fonseca I. M. A., Ferreira A. G. M., Coutinho J. A. P., High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2007a**, *52*, 80–88.
- Gardas R. L.**, Freire M. G., Carvalho P. J., Marrucho I. M., Fonseca I. M. A., Ferreira A. G. M., Coutinho J. A. P., *PpT* Measurements of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2007b**, *52*, 1881–1888.
- Gardas R. L.**, Costa H. F., Freire M. G., Carvalho P. J., Marrucho I. M., Fonseca I. M. A., Ferreira A. G. M., Coutinho J. A. P., Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, and Piperidinium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 805–811.
- Gardas R. L.**, **Coutinho J. A. P.**, A Group Contribution Method for Heat Capacity Estimation of Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 5751–5757.
- Ge R.**, Hardacre C., Nancarrow P., Rooney D. W., Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1819–1823.
- Glinski J.**, Chavepeyer G., Platten J.-K., Surface properties of diluted aqueous solutions of 1,2-pentanediol. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3233–3236.

- Gomes de Azevedo R.**, Esperança J. M. S. S., Szydlowski J., Visak Z. P., Pires P. F., Guedes H. J. R., Rebelo L. P. N., Thermophysical and Thermodynamic Properties of Ionic Liquids Over an Extended Pressure Range: [Bmim][NTf<sub>2</sub>] and [Hmim][NTf<sub>2</sub>]. *J. Chem. Thermodyn.* **2005a**, 37, 888–899.
- Gomes de Azevedo R.**, Esperança J. M. S. S., Najdanovic-Visak V., Visak Z. P., Guedes H. J. R., Nunes da Ponte M., Rebelo L. P. N., Thermophysical and Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Over an Extended Pressure Range. *J. Chem. Eng. Data* **2005b**, 50, 997–1008.
- Gómez E.**, González B., Calvar N., Tojo E., Domínguez Á., Physical Properties of Pure 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 2096–2102.
- González E. J.**, Alonso L., Domínguez Á., Physical Properties of Binary Mixtures of the Ionic Liquid 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride with Methanol, Ethanol, and 1-Propanol at  $T = (298.15, 313.15, \text{ and } 328.15) \text{ K}$  and at  $P = 0.1 \text{ MPa}$ . *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1446–1452.
- González E. J.**, Gonzalez B., Macedo E. A., Effect of the relative humidity and isomeric structure on the physical properties of pyridinium based-ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, 86, 96–105.
- Gu Z. Y.**, Brennecke J. F., Volume Expansivities and Isothermal Compressibilities of Imidazolium and Pyridinium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47, 339–345.
- Hallett J. P.**, Welton T., Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. *2. Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508–3576.
- Hamidova R.**, Kul I., Safarov J., Shahverdiyev A., Hassel E., Thermophysical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at High Temperatures and Pressures. *Braz. J. Chem. Eng.* **2015**, 32, 303–316.
- Han C.**, Xia S., Ma P., Zeng F., Densities of Ionic Liquid [BMIM][BF<sub>4</sub>] + Ethanol, + Benzene, and + Acetonitrile at Different Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2971–2977.
- Hansen R. S.**, Thermodynamics of interfaces between condensed phases. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 410–415.
- Harris K. R.**, Kanakubo M., Woolf L. A., Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1161–1167.
- Harris K. R.**, Kanakubo M., Woolf L. A., Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2007a**, 52, 2425–2430.
- Harris K. R.**, Kanakubo M., Woolf L. A., Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data* **2007b**, 52, 1080–1085.
- Harris K. R.**, Kanakubo M., Tsuchihashi N., Ibuki K., Ueno M., Effect of Pressure on the Transport Properties of Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Salts. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9830–9840.

- Harris K. R., Woolf L. A.**, Transport Properties of *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4672–4685.
- Harris K. R., Kanakubo M.**, Self-Diffusion Coefficients and Related Transport Properties for a Number of Fragile Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 2399–2411.
- Hawrylak B., Andrecyk S., Gabriel C. E., Gracie K., Palepu R.**, Viscosity, surface tension, and refractive index measurements of mixtures of isomeric butanediols with water. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 827–841.
- Hayes R., Warr G. G., Atkin R.**, Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357–6426.
- He X., Shao Q., Kong W., Yu L., Zhang X., Deng Y.**, A simple method for estimating mutual diffusion coefficients of ionic liquids–water based on an optofluidic chip. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *366*, 9–15.
- Hensel-Bielówka S., Wojnarowska Ż., Dzida M., Zorębski E., Zorębski M., Geppert-Rybczyńska M., Peppel T., Grzybowska K., Wang Y., Sokolov A. P., Paluch M.**, Heterogeneous Nature of Relaxation Dynamics of Room-Temperature Ionic Liquids (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] and (BMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20363–20368.
- Hilgers C., Uerdingen M., Wagner M., Wasserscheid P., Schlücker E.**, Processing and/or operating machine comprising an ionic liquid as the operating liquid. WO2006087333 A1. **2006**.
- Hiraga Y., Kato A., Sato Y., Smith R.**, Densities at Pressures up to 200 MPa and Atmospheric Pressure Viscosities of Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Methylphosphate, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate, 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate, and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 876–885.
- Hiraga Y., Goto M., Sato Y., Smith R. L.**, Measurement of high pressure densities and atmospheric pressure viscosities of alkyl phosphate anion ionic liquids and correlation with the  $\epsilon^*$ -modified Sanchez-Lacombe equation of state. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *104*, 73–81.
- Hofman T., Goldon A., Nevines A., Letcher T. M.**, Densities, excess volumes, isobaric expansivity, and isothermal compressibility of the (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + methanol) system at temperatures (283.15 to 333.15) K and pressures from (0.1 to 35) MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 580–591.
- Holbrey J. D., Reichert W. M., Swatloski R. P., Broker G. A., Pitner W. R., Seddon K. R., Rogers R. D.**, Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. *Green Chem.* **2002**, *4*, 407–413.
- Holbrey J. D., Turner M. B., Rogers R. D.**, Selection of ionic liquids for green chemical applications. **2003**, 2–12.
- Holbrey J. D., Reichert W. M., Rogers R. D.**, Crystal structures of imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ‘ionic liquid’ salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Trans.* **2004**, *0*, 2267–2271.
- Hunt P. A., Ashworth C. R., Matthews R. P.**, Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1257–1288.
- Hurley F. H., Weir T. P.**, Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203–206.

- Hussey C. L.**, Room temperature molten salt systems. *Adv. Molten Salt Chem.* **1983**, *5*, 185–230.
- Iglesias-Otero M. A.**, Troncoso J., Carballo E., Density and Refractive Index for Binary Systems of the Ionic Liquid [Bmim][BF<sub>4</sub>] with Methanol, 1,3-Dichloropropane, and Dimethyl Carbonate. *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 1219–1230.
- Ijardar S. P.**, **Malek N. I.**, Experimental and theoretical excess molar properties of imidazolium based ionic liquids with molecular organic solvents I. 1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with cyclic ethers. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *71*, 236–248.
- Itoh T.**, Ionic Liquids as Tool to Improve Enzymatic Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10567–10607.
- Jacquemin J.**, Husson P., Mayer V., Cibulka I., High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of the Anion. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2204–2211.
- Jacquemin J.**, Nancarrow P., Rooney D. W., Gomes M. F. C., Husson P., Majer V., Pa'dua A. A. H., Hardacre C., Prediction of Ionic Liquid Properties. II. Volumetric Properties as a Function of Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2008a**, *53*, 2133–2143.
- Jacquemin J.**, Husson P., Majer V., Pádua A. A. H., Gomes M. F. C., Thermophysical properties, low pressure solubilities and thermodynamics of solvation of carbon dioxide and hydrogen in two ionic liquids based on the alkylsulfate anion. *Green Chem.* **2008b**, *10*, 944–950.
- Jacquemin J.**, Goodrich P., Jiang W., Rooney W. D., Hardacre C., Are Alkyl Sulfate-Based Protic and Aprotic Ionic Liquids Stable with Water and Alcohols? A Thermodynamic Approach, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1938–1949.
- Jasper J.**, The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 841–948.
- Jęzak S.**, Dzida M., Zorębski M., High pressure physicochemical properties of 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran – second generation biofuels. *Fuel* **2016**, *184*, 334–343.
- Jin H.**, O Hare B., Dong J., Arzhantsev S., Baker G. A., Wishart J. F., Benesi A. J., Maroncelli M., Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Various Anions and the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion with Various Cations. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 81–92.
- Kambic M.**, Kalb R., Tasner T., Lovrec D., High Bulk Modulus of Ionic Liquid and Effects on Performance of Hydraulic System. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, 504762–1–10.
- Kanakubo M.**, Harris K. R., Tsuchihashi N., Ibuki K., Ueno M., Temperature and pressure dependence of the electrical conductivity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborates. *Fluid Phase Equilib.* **2007a**, *261*, 414–420.
- Kanakubo M.**, Harris K. R., Tsuchihashi N., Ibuki K., Ueno M., Effect of Pressure on Transport Properties of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B* **2007b**, *111*, 2062–2069.
- Kanakubo M.**, Harris K. R., Tsuchihashi N., Ibuki K., Ueno M., Temperature and Pressure Dependence of the Electrical Conductivity of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 1495–1503.



- Karpińska M., Domańska U.**, Liquid-liquid extraction of styrene from ethylbenzene using ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *124*, 153–159.
- Karta charakterystyki 1.** Therminol VP-1. Technical Bulletin 7239115B (Louvain-la-Neuve, Belgium: Solutia Europe, **1999**).
- Karta charakterystyki 2.** Therminol VP-3. Technical Bulletin 7239687 (Louvain-la-Neuve, Belgium: Solutia Europe, **2001**).
- Karta charakterystyki 3.** Therminol 66. Technical Bulletin 7239146D (Louvain-la-Neuve, Belgium: Solutia Europe, **2004**).
- Karta charakterystyki 4.** Marlotherm SH. Material Safety Data Sheet (Hamburg: Sasol GmbH, **2012**).
- Karta charakterystyki 5.** Specol L-HV 15, 22, 32, 46, 68, 100, 150. [http://www.specol.com.pl/wp-content/uploads/2017/06/IT\\_-Specol-L-HV-1.pdf](http://www.specol.com.pl/wp-content/uploads/2017/06/IT_-Specol-L-HV-1.pdf).
- Karta charakterystyki 6.** Specol L-HL 15, 22, 32, 46, 68, 100, 150. [http://www.specol.com.pl/wp-content/uploads/2017/05/IT\\_-Specol-L-HL.pdf](http://www.specol.com.pl/wp-content/uploads/2017/05/IT_-Specol-L-HL.pdf).
- Kazakov A. L., Magee J. W., Chirico R. D., Paulechka E., Diky V., Muzny C. D., Kroenlein K., Frenkel, M.**, NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database - (ILThermo), Version 2.0, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899. Aktualizacja: 10.05.**2018**.
- Kell G. S., Whalley E.**, Reanalysis of the Density of Liquid Water in the Range 0 – 150 °C and 0 – 1 kbar, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3496 – 3503.
- Khan I., Batista M. L. S., Carvalho P. J., Santos L. M. N. B. F., Gomes J. R. B., Coutinho J. A. P.**, Vapor–Liquid Equilibria of Imidazolium Ionic Liquids with Cyano Containing Anions with Water and Ethanol. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 10287–10303.
- Khasanshin T. S., Shchamialiou A. P., Poddubskij O. G.**, Thermodynamic Properties of Heavy *n*-Alkanes in the Liquid State: *n*-Dodecane. *Int. J. Thermophys.* **2003**, *24*, 1277–1289
- Khelladi H., Plantier F., Daridon J. L., Djelouah H.**, Measurements under high pressure of ultrasonic wave velocity in glycerol. *IEEE Int. Ultrason. Symp.* **2009**, 1567–1570.
- Kiefer J., Stuckenholtz M., Rathke B.**, Influence of the alkyl chain on the vibrational structure and interionic interactions in 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2018**, *255*, 413–418.
- Klomfar J., Součková M., Pátek J.**, Surface Tension Measurements for Four 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids with Hexafluorophosphate Anion. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 1389–1394.
- Klomfar J., Součková M., Pátek J.**, Experimental *p*–*ρ*–*T* Data for 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate at Temperatures from (240 to 353) K and at Pressures up to 60 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 426–436.
- Klomfar J., Součková M., Pátek J.**, *P*–*ρ*–*T* Measurements for 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids with Tetrafluoroborate and a Trifluoromethanesulfonate Anion. *J. Chem. Eng. Data* **2012a**, *57*, 708–720.
- Klomfar J., Součková M., Pátek J.**, *P*–*ρ*–*T* Measurements for 1-Ethyl and 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamides from Their Melting Temperature to 353 K and up to 60 MPa in Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2012b**, *57*, 1213–1221.

- Klomfar** J., Součková M., Pátek J., Low Temperature Densities from (218 to 364) K and up to 50 MPa in Pressure and Surface Tension for Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Dicyanamide and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 2263–2274.
- Klomfar** J., Součková M., Pátek J., Low-Temperature and High-Pressure  $p$ – $\rho$ – $T$  Relation for 1-(2-Methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1- $C_n$ -3-methylimidazolium Thiocyanate with  $n = 2$  and 4. *J. Chem. Eng. Data* **2015a**, *60*, 1855–1867.
- Klomfar** J., Souckova M., Patek J., Group contribution and parachor analysis of experimental data on densities and surface tension for six ionic liquids with the [PF<sub>6</sub>] anion. *Fluid Phase Equilib.* **2015b**, *385*, 62–71.
- Koller** T. M., Ramos J., Schulz P. S., Economou I. G., Rausch M. H., Fröba A. P., Thermophysical Properties of Homologous Tetracyanoborate-Based Ionic Liquids Using Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4145–4157.
- Kosan** B., Michels C., Meister F., Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. *Cellulose* **2008**, *15*, 59–66.
- Kozlov** D. N., Kiefer J., Seeger T., Fröba A. P., Leipertz A., Simultaneous Measurement of Speed of Sound, Thermal Diffusivity, and Bulk Viscosity of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids Using Laser-Induced Gratings. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 14493–14501.
- Krishna** T. S., Sankar M. G., Raju K. T. S., Rao S. G., Munibhadrayya B., Acoustic, volumetric, and optic study of binary mixture of 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate with propylene glycols at  $T = (298.15 \text{ to } 323.15)$ . *J. Mol. Liq.* **2015**, *206*, 350–358.
- Królikowska** M., **Hofman** T., Densities, isobaric expansivities and isothermal compressibilities of the thiocyanate-based ionic liquids at temperatures (298.15 to 348.15) K and pressures up to 10 MPa. *Thermochim. Acta* **2012**, *530*, 1–6.
- Kumar** A., Estimates of Internal Pressure and Molar Refraction of Imidazolium Based Ionic Liquids as a Function of Temperature *J. Solution Chem.* **2008**, *37*, 203–214.
- Larriba** M., Navarro P., Navarro P., Garcia J., Rodriguez F., Liquid–Liquid Extraction of Toluene from Heptane Using [emim][DCA], [bmim][DCA], and [emim][TCM] Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2714–2720.
- Larriba** M., Navarro P., Garcia J., Rodriguez F., Selective extraction of toluene from *n*-heptane using [emim][SCN] and [bmim][SCN] ionic liquids as solvents. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *79*, 266–271.
- Lee** J. H., Ryu J. B., Lee A. S., Na W., Yoon H. S., Kim W. J., Koo C. M., High-voltage ionic liquid electrolytes based on ether functionalized pyrrolidinium for electric double-layer capacitors. *Electrochimica Acta*, **2016**, *222*, 1847–1852.
- Li** C., Zhao Z., Zhang X., Li T., Simulation and Experimental Study on Thermal Conductivity of [EMIM][DEP]+H<sub>2</sub>O+SWCNTs Nanofluids as a New Working Pairs. *Int. J. Thermophys.* **2018**, *39*, 41.
- Litovitz** T. A., Carnevale E. H., Kendall P. A., Effects of Pressure on Ultrasonic Relaxation in Liquids. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 465–468.
- Litovitz** T. A., **Carnevale** E. H., Effects of Pressure on Ultrasonic Relaxation in Liquids. II. *J. Acoust. Soc. Am.* **1958**, *30*, 134–136.

- Liu X.**, Zhou G., Zhang S., Wu G., Molecular simulation of imidazolium amino acid-based ionic liquids. *Mol. Simul.* **2010**, *36*, 1123–1130
- Liu Q. S.**, Yang M., Li P. P., Sun S. S., Welz–Biermann U., Tan Z. C., Zhang Q. G., Physicochemical properties of ionic liquids [C<sub>3</sub>py][NTf<sub>2</sub>] and [C<sub>6</sub>py][NTf<sub>2</sub>]. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4094–4101.
- MacFarlane D. R.**, Tachikawa N., Forsyth M., Pringle J. M., Howlett P. C., Elliott G. D., Davis J. H., Watanabe M., Simon P., Angell C. A., Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 232–250.
- Machida H.**, Sato Y., Smith R. L., Pressure volume temperature (PVT) measurements of ionic liquids ([bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], [bmim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [bmim<sup>+</sup>][O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) and analysis with the Sanchez Lacombe equation of state. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *264*, 147–155.
- Maghari A.**, ZiaMajidi F., Prediction of Thermodynamic Properties of Pure Ionic Liquids Through Extended SAFT–BACK Equation of State. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *356*, 109–116.
- Maghari A.**, ZiaMajidi F., Pashaei E., Thermophysical Properties of Alkyl–Imidazolium Based Ionic Liquids Through the Heterosegmented SAFT–BACK Equation of State. *J. Mol. Liq.* **2014**, *191*, 59–67.
- Makino W.**, Kishikawa R., Mizoshiri M., Takeda S., Yao M., Viscoelastic Properties of Room Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104510–1–7.
- Marcus Y.**, Internal pressure of liquid and solutions. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6536–6551.
- Marcus Y.**, Relationships between the internal pressure, the cohesive energy, and the surface tension of liquids. *Phys. Chem. Liq.* **2017**, *55*, 522–531.
- Marczak W.**, Dzida M., Ernst S., A Computer Program for the Calculation of the Density and Heat Capacity of Liquids from the Speed of Sound at Elevated Pressures. *MQA* **1999**, *20*, 159–164.
- Marsh K. N.**, Brennecke J. F., Chirico R. D., Frenkel M., Heintz A., Magee J. W., Peters C. J., Rebelo L. P. N., Seddon K. R., Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide (including mixtures). Part 1. Experimental methods and results (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 781–790.
- Matkowska D.**, Golden A., Hofman T., Densities, Excess Volumes, Isobaric Expansivities, and Isothermal Compressibilities of the 1–Ethyl–3–methylimidazolium Ethylsulfate + Ethanol System at Temperatures (283.15 to 343.15) K and Pressures from (0.1 to 35) MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 685–693
- Matkowska D.**, Hofman T., High–pressure volumetric properties of ionic liquids: 1–butyl–3–methylimidazolium tetrafluoroborate, [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], 1–butyl–3–methylimidazolium methylsulfate [C<sub>4</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>] and 1–ethyl–3–methylimidazolium ethylsulfate, [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>]. *J. Mol. Liq.* **2012**, *165*, 161–167.
- Miao W.**, Chan T. H., Ionic–liquid–supported synthesis: a novel liquid-phase strategy for organic synthesis. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 897–908.
- Mirzaev S. Z.**, Kaatz U., Critical Concentration Fluctuations in the Ionic Binary Mixture Ethylammonium Nitrate–*n*–Octanol: An Ultrasonic Spectrometry Study. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2002**, *65*, 021509–1–7.

- Mohan M.**, Banerjee T., Goud V. V., Solid Liquid Equilibrium of Cellobiose, Sucrose, and Maltose Monohydrate in Ionic Liquids: Experimental and Quantum Chemical Insights. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 2923–2932.
- Musiał M., Malarz K., Mrozek-Wilczkiewicz A., Musiol R., Zoreński E., Dzida M.,** Pyrrolidinium-based ionic liquids as sustainable media in heat transfer processes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 11024–11033.
- Musiał M., Kuczak M., Mrozek-Wilczkiewicz A., Musiol R., Zoreński E., Dzida M.,** Trisubstituted imidazolium-based ionic liquids as innovative heat transfer media in sustainable energy systems. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7960–7968.
- Musiał M., Zoreński M., Dzida M., Safarov J., Zoreński E., Hassel E.,** High pressure speed of sound and related properties of 1-ethyl-3-ethylimidazolium methanesulfonate. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 885–896.
- Navia P.**, Troncoso J., Romaní L., Isobaric Thermal Expansivity for Ionic Liquids with a Common Cation as a Function of Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data*, **2010a**, *55*, 590–594.
- Navia P.**, Troncoso J., Romaní L., Dependence against temperature and pressure of the isobaric thermal expansivity of room temperature ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data*, **2010b**, *55*, 595–599.
- Neves C. M., Kurnia K. A., Coutinho J. A., Marrucho I. M., Lopes J. N. C., Freire M. G., Rebelo L. P. N.,** Systematic study of the thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10271–10283.
- Nieto de Castro C. A., Nieto Langa E., Morais A. L., Lopes M. L. S. M., Lourenco M. J. V., Santos F. J. V., Santos M. S., Lopes J. N. C., Veiga H. M., Macatrao M., Esperanca J. M. S. S., Marques C. S., Rebelo L. P. N., Afonso C. A. M.,** Studies on the density, heat capacity, surface tension and infinite dilution diffusion with the ionic liquids [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>mim][dca], [C<sub>2</sub>mim][EtOSO<sub>3</sub>] and [Aliquat][dca]. *Fluid Phase Equilib.* **2010a**, *294*, 157–179.
- Nieto de Castro C. A., Lourenco M. J. V., Ribeiro A. P. C., Langa E., Vieira S. I. C.,** Thermal Properties of Ionic Liquids and IoNanofluids of Imidazolium and Pyrrolidinium Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2010b**, *55*, 653–661.
- Oliveira F. S., Freire M. G., Carvalho P. J., Coutinho J. A. P., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Marrucho I. M.,** Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical Properties of Pyridinium NTf<sub>2</sub>-Based Ionic Liquids: Pure and Water-Saturated Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4514–4520.
- Okuniewska P., Domańska U., Więckowski M., Mierzejewska J.,** Recovery of 2-phenylethanol from aqueous solutions of biosynthesis using ionic liquids. *Sep. Pur. Technol.* **2017**, *188*, 530–538.
- Oster K., Hardacre C., Jacquemin J., Ribeiro A. P. C., Elsinawi A.,** Understanding the heat capacity enhancement in ionic liquid-based nanofluids (ionanofluids). *J. Mol. Liq.* **2018**, *253*, 326–339.
- Pal A., Kumar B.,** Densities, speeds of sound and <sup>1</sup>H NMR spectroscopic studies for binary mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with ethylene glycol monomethyl ether at temperature from  $T = (288.15\text{--}318.15)$  K. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *334*, 157–165.

- Pal A.**, Kumar B., Kang T. S., Effect of structural alteration of ionic liquid on their bulk and molecular level interactions with ethylene glycol. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, 358, 241–249.
- Paluch M.**, Wojnarowska Z., Goodrich P., Jacquemin J., Pionteck J., Hensel-Bielowka S., Can the scaling behavior of electric conductivity be used to probe the self-organizational changes in solution with respect to the ionic liquid structure? The case of [C<sub>8</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>]. *Soft Matter*. **2015**, 11, 6520–6526.
- Parshall G. W.**, Catalysis in molten salt media. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716–8719
- Paulechka Y. U.**, Kabo A. G., Blokhin A. V., Kabo G. J., Shevelyova M. P., Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 2719–2724
- Pârvulescu V. I.**, **Hardacre C.**, Catalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615–2665.
- Pereiro A. B.**, Legido J. L., Rodríguez A., Physical Properties of Ionic Liquids Based on 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cation and Hexafluorophosphate as Anion and Temperature Dependence. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, 39, 1168–1175.
- Pernak J.**, Feder-Kubis J., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Fischmeister C., Griffin S. T., Rogers R. D., Synthesis and properties of chiral imidazolium ionic liquids with a (1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-menthoxyethyl substituent. *New J. Chem.* **2007**, 31, 879–892.
- Pinkert A.**, Marsh K. N., Pang S., Staiger M. P., Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6712–6728.
- Placek D. G.**, Hydraulics. in: L.R. Rudnick, (Ed.), Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants. Chemistry and technology, CRC Press, Boca Raton, FL, **2006**, 517–540.
- Potangale M.**, Das A., Kapoor S., Tiwari S., Effect of anion and alkyl chain length on the structure and interactions of *N*-alkylpyridinium ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2017**, 240, 694–707.
- Qureshi Z. S.**, Deshmukh K. M., Bhanage, B. M., Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis. *Clean Technol. Environ. Policy* **2014**, 16, 1487–513.
- Ramya K. R.**, Kumar P., Venkatnathan A., Molecular Simulations of Anion and Temperature Dependence on Structure and Dynamics of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 14800–14806.
- Rebelo L. P. N.**, Najdanovic-Visak V., Visak Z. P., Nunes da Ponte M., Szydlowski J., Cerdeirina C. A., Troncoso J., Romani L., Esperanca J. M. S. S., Guedes H. J. R., de Sousa H. C., A detailed thermodynamic analysis of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] + water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions. *Green Chem.* **2004**, 6, 369–381.
- Rebelo L. P. N.**, Lopes J. N. C., Esperança J. M. S. S., Filipe E., On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 6040–6043.
- Regueira T.**, Lugo L., Fandiño O., López E. R., Fernández J., Compressibilities and viscosities of reference and vegetable oils for their use as hydraulic fluids and lubricants. *Green Chem.* **2011**, 13, 1293–1302.
- Regueira T.**, Lugo L., Fernandez J., High pressure volumetric properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and 1-(2-methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, 48, 213–220.

- Regueira T.**, Lugo L., Fernandez J., Influence of the pressure, temperature, cation and anion on the volumetric properties of ionic liquids: New experimental values for two salts. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 58, 440–448.
- Regueira T.**, Lugo L., Fernández J., Ionic Liquids as Hydraulic Fluids: Comparison of Several Properties with those of Conventional Oils. *Lubr. Sci.* **2014**, 26, 488–499.
- Restolho J.**, Mata J. L., Saramago B., On the interfacial behavior of ionic liquids: Surface tensions and contact angles. *J Colloid Interface Sci.* **2009**, 340, 82–86.
- Robinson J.**, **Osteryoung R. A.**, An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-*n*-Butylpyridinium. *Chloride J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 323–327.
- Rocha M. A.**, Lima C. F., Gomes L. R., Schröder B., Coutinho J. A., Marrucho I. M., Esperanca J. M. S. S., Rebelo L. P. N., Shimizu K., Lopes J. N. C. Santos L. M., High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 10919–10926.
- Rocha M. A.**, Bastos M., Coutinho J. A. P., Santos L. M. N. B. F., Heat capacities at 298.15 K of the extended [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][Ntf<sub>2</sub>] ionic liquid series. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, 53, 140–143.
- Rocha M. A.**, Ribeiro F. M. S., Ferreira A. I., Coutinho J. A. P., Santos L. M. N. B. F., Thermophysical properties of [C<sub>N1</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2013**, 188, 196–202.
- Rodrigues A. S. M. C.**, Almeida H. F. D., Freire M. G., Lopes-da-Silva J. A., Coutinho J. A. P., Santos L. M. N. B. F., The effect of *n* vs. iso Isomerization on the thermophysical properties of aromatic and non-aromatic ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 423, 190–202.
- Rodrigues A. S. M. C.**, **Santos L. M. N. B. F.**, Nanostructuration effect on the thermal behavior of ionic liquids. *Chem. Phys. Chem.* **2016**, 17, 1512–1517
- Safarov J.**, Hamidova R., Zepik S., Schmidt H., Kul I., Shahverdiyev A., Hassel E., Thermophysical Properties of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide at High. Temperatures and Pressures. *J. Mol. Liq.* **2013**, 187, 137–156.
- Safarov J.**, Geppert-Rybczyńska M., Kul I., Hassel E., Thermophysical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate Over a Wide Range of Temperatures and Pressures. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, 383, 144–155.
- Safarov J.**, Huseynova G., Bashirov M., Hassel E., Abdulagatov I., High temperatures and high pressures density measurements of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate and Tait-type equation of state. *J. Mol. Liq.* **2017**, 238, 347–358.
- Safarov J. T.**, Namazova A. T., Shahverdiyev A., Hassel E., (*p*, *ρ*, *T*) properties of 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Serb. Chem. Soc.* **2018**, 83, 61–73.
- Sánchez-Ramírez N.**, Assresahegn B. D., Bélanger D., Torresi R. M., A Comparison among Viscosity, Density, Conductivity, and Electrochemical Windows of *N*-*n*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium and Triethyl-*n*-pentylphosphonium Bis(fluorosulfonylimide) Ionic Liquids and Their Analogues Containing Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide Anion. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, 62, 3437–3444.
- Sanmamed Y. A.**, Navia P., Gonzalez-Salgado D., Troncoso J., Romani L., Pressure and Temperature Dependence of Isobaric Heat Capacity for [Emim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Hmim][BF<sub>4</sub>], and [Omim][BF<sub>4</sub>]. *J. Chem. Eng. Data* **2010a**, 55, 600–604.

- Sanmamed** Y. A., Gonzalez-Salgado D., Troncoso J., Romani L., Baylaucq A., Boned C., Experimental methodology for precise determination of density of RTILs as a function of temperature and pressure using vibrating tube densimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **2010b**, *42*, 553–563.
- Sarabando** J. A., Magano P. J., Ferreira A. G., Santos J. B., Carvalho P. J., Mattedi S., Fonseca I. M., Influence of temperature and pressure on the density and speed of sound of 2-hydroxyethylammonium propionate ionic liquid. *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *122*, 183–193.
- Sas** O. G., Ivaniš G. R., Kijevčanin M. L., González B., Domínguez A., Radović I. R., Densities and Derived Volumetric Properties of Ionic Liquids with [Nf<sub>2</sub>] and [NTf<sub>2</sub>] Anions at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 954–964.
- Schlücker** E., Method for high-pressure pulsation testing of machinery components. WO2008083961 A1. **2008**.
- Schmidt** H., Stephan M., Safarov J., Kul I., Nocke J., Abdulagatov I. M., Hassel E., Experimental study of the density and viscosity of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *47*, 68–75.
- Schreiner** C., Zugmann S., Hartl R., Gores H. J., Fractional Walden rule for ionic liquids: examples from recent measurements and a critique of the so-called ideal KCl line for the Walden plot. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1784–1788.
- Seddon** K. R., Stark A., Torres M. J., Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. Clean Solvents ACS Symposium Series Vol. 819, American Chemical Society: Washington, DC, **2002**, 34–49.
- Seddon** K. R., Ionic liquids: a taste of the future. *Nature materials* **2003**, *2*, 363–365.
- Seki** S., Tsuzuki S., Hayamizu K., Umebayashi Y., Serizawa N., Takei K., Miyashiro H., Comprehensive Refractive Index Property for Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 2211–2216.
- Seoane** R. G., Corderí S., Gómez E., Calvar N., Gonzalez E. J., Macedo E. A., Domínguez A., Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2492–2504.
- Shekaari** H., Zafarani-Moattar M. T., Niknam M., Thermodynamic evaluation of imidazolium based ionic liquids with thiocyanate anion as effective solvent to thiophene extraction. *J. Mol. Liq.* **2016**, *219*, 975–984.
- Shimizu** K., Bernardes C. E., Canongia Lopes J. N., Structure and aggregation in the 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid homologous series. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 567–576.
- Shimizu** K., Tariq M., Freitas A. A., Pádua A. A., Canongia Lopes J. N., Self-Organization in Ionic Liquids: From Bulk to Interfaces and Films. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 349–362.
- Shimizu** K., Freitas A. A., Canongia Lopes J. N., Structural characterization of the [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>] ionic liquid series: Alkyl versus perfluoroalkyl side chains. *J. Mol. Liq.* **2017**, *226*, 28–34.
- Singh** T., **Kumar** A., Temperature Dependence of Physical Properties of Imidazolium Based Ionic Liquids: Internal Pressure and Molar Refraction. *J. Solution Chem.* **2009**, *38*, 1043–1053.



- Singh S.**, Bahadur I., Redhi G. G., Ramjugernath D., Ebenso E. E., Density and speed of sound measurements of imidazolium-based ionic liquids with acetonitrile at various temperatures. *J. Mol. Liq.* **2014**, *200*, 160–167.
- Skowronek J.**, Dzida M., Zorębski E., Chorążewski M., Jęzak S., Żarska M., Zorębski M., Jacquemin J., Goodrich P., High Pressure Speed of Sound and Related Thermodynamic Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imides (from 1-propyl- to 1-hexyl-). *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 3794–3805.
- Soriano A. N.**, Doma Jr. B. T., Li M. –H., Measurements of the density and refractive index for 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 301–307.
- Součková M.**, Klomfar J., Patek J., Surface tension of 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with trifluoromethanesulfonate and tetrafluoroborate anion. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *303*, 184–190.
- Součková M.**, Klomfar J., Patek J., Surface tension and 0.1 MPa density for members of homologous series of ionic liquids composed of imidazolium-, pyridinium-, and pyrrolidinium-based cations and of cyano-groups containing anions. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *406*, 181–193.
- Součková M.**, Klomfar J., Patek J., Surface tension and 0.1 MPa density of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates in a homologous series perspective. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *100*, 79–88.
- Stevanovic S.**, Podgorsek A., Pádua A. A. H., Gomes M. F. C., Effect of Water on the Carbon Dioxide Absorption by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Acetate Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 14416–14425.
- Strechan A. A.**, Kabo A. G., Paulechka Y. U., Blokhin A. V., Kabo G. J., Shaplov A. S., Shaplov E. I., Thermochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate. *Thermochim. Acta* **2008**, *474*, 25–31.
- Sugden S.**, **Wilkins H.**, The Parachor and Chemical Constitution. Part XII. Fused Metals and Salts. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291–1298
- Sun T.**, Biswas S. N., Trappeniers N. J., Ten Seldam C. A., Acoustic and thermodynamic properties of methanol from 273 to 333 K and at pressures to 280 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1988**, *33*, 395–398.
- Sun S. G.**, Wei Y., Fang D. W., Zhang Q. G., Estimation of properties of the ionic liquid BMIZn<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *273*, 27–30.
- Sun X.**, Luo H., Dai S., Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 2100–2128.
- Śliwiński A.**, Ultradźwięki i ich zastosowania. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa **2001**.
- Taguchi R.**, Machida H., Sato Y., Smith R. L., High-Pressure Densities of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphates and 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborates at Temperatures from (313 to 473) K and at Pressures up to 200 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 22–27.
- Taib M. M.**, **Murugesan T.**, Densities, Refractive Indices and Excess Properties of Binary Mixtures of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate with Water and Monoethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 120–126.

- Tariq** M., Forte P. A. S., Gomes M. F. C., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 790–798.
- Tariq** M., Carvalho P., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Viscosity of (C<sub>2</sub>–C<sub>14</sub>) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *301*, 22–32.
- Tekin** A., Safarov J., Shahverdiyev A., Hassel E., (*p*, *ρ*, *T*) Properties of I-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and I-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate at *T*=(298.15 to 398.15) K and pressures up to *p*=40 MPa. *J. Mol. Liq.* **2007**, *136*, 177–182.
- Tenney** C. M., Massel M., Mayes J. M., Sen M., Brennecke J. F., Maginn E. J., A Computational and Experimental Study of the Heat Transfer Properties of Nine Different Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 391–399.
- Tokuda** H., Hayamizu K., Ishii K., Susan M. A. B. H., Watanabe M., Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103–6110.
- Tome** L. I. N., Carvalho P. J., Freire M. G., Marrucho I. M., Fonseca I. M. A., Ferreira A. G. M., Coutinho J. A. P., Gardas R. L., Measurements and Correlation of High-Pressure Densities of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1914–1921.
- Tomida** D., Kenmochi S., Tsukada T., Yokoyama C., Measurements of Thermal Conductivity of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate at High Pressure. *Heat Transfer-Asian Research* **2006a**, *36*, 361–372.
- Tomida** D., Kumagai A., Qiao K., Yokoyama C., Viscosity of [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>] at High Pressure. *Int. J. Thermophys.* **2006b**, *27*, 39–47.
- Tomida** D., Kenmochi S., Tsukada T., Qiao K., Yokoyama C., Thermal Conductivities of [bmim][PF<sub>6</sub>], [hmim][PF<sub>6</sub>], and [omim][PF<sub>6</sub>] from 294 to 335 K at Pressures up to 20 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2007**, *28*, 1147–1160.
- Tomida** D., Kenmochi S., Tsukada T., Qiao K., Bao Q., Yokoyama C., Viscosity and Thermal Conductivity of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Octyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate at Pressures up to 20 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2012**, *33*, 959–969.
- Tomida** D., Kenmochi S., Qiao K., Tsukada T., Yokoyama C., Densities and Thermal Conductivities of *N*-alkylpyridinium Tetrafluoroborates at High Pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *340*, 31–36.
- Triolo** A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E., Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641–4644.
- Troncoso** J., Cerdeiriña C. A., Navia P., Sanmamed Y. A., González-Salgado D., Romani L., Unusual Behavior of the Thermodynamic Response Functions of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 211–214.
- Tsuzuki** S., Shinoda W., Saito H., Mikami M., Tokuda H., Watanabe M., Molecular dynamics simulations of ionic liquids: cation and anion dependence of self-diffusion coefficients of ions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10641–10649.
- Vakili-Nezhaad** G., Vatani M., Asghari M., Ashour I., Effect of temperature on the physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with thiocyanate and

- tetrafluoroborate anions, and 1-hexyl-3-methylimidazolium with tetrafluoroborate and hexafluorophosphate anions. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 148–154.
- van Bommel M. J.**, Oonk H. A. J., Miltenburg J. C., Heat capacity measurements of 13 methyl esters of *n*-carboxylic acids from methyl octanoate to methyl eicosanoate between 5 K and 350 K. *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, *49*, 1036–1042.
- van Rantwijk F.**, Sheldon R. A., Biocatalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757–2785.
- van Valkenburg M. E.**, Vaughn R. L., Williams M., Wilkes J. S., Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochim. Acta* **2005**, *425*, 181–188.
- Ventura S. P.**, e Silva F. A., Quental M. V., Mondal D., Freire M. G., Coutinho J. A., Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6984–7052.
- Vercher E.**, Llopis F. J., Gonzalez-Alfaro V., Miguel P. J., Orchilles V., Martinez-Andreu A., Volumetric properties, viscosities and refractive indices of binary liquid mixtures of tetrafluoroborate-based ionic liquids with methanol at several temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *90*, 174–184.
- Vilas M.**, Rocha M. A., Fernandes A. M., Tojo E., Santos L. M., Novel 2-alkyl-1-ethylpyridinium ionic liquids: synthesis, dissociation energies and volatility. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2560–2572.
- Volland M.**, Seitz V., Maase M., Flores M., Papp R., Massonne K., Stegmann V., Halbritter K., Noe R., Bartsch M., Siegel W., Becker M., Huttenloch O., Method for the separation of acids from chemical reaction mixtures by means of ionic fluids. *World Pat.* **2003**, WO 03062251
- Walden P.**, Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze. *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, *8*, 405–422
- Wang Y.**, Voth G. A., Unique Spatial Heterogeneity in Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12192–12193.
- Wang B.**, Qin L., Mu T., Xue Z., Gao G., Are Ionic Liquids Chemically Stable? *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7113–7131.
- Wasserscheid P.**, van Hal R., Bösmann A., 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate—an even ‘greener’ ionic liquid. *Green Chem.* **2002**, *4*, 400–404.
- Wasserscheid P.**, **Welton T.** (Eds.): Ionic liquids in synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2008**.
- Wei J.**, Bu X., Guan W., Xing N., Fang D., Wu Y., Measurement of vaporization enthalpy by isothermogravimetric method and prediction of the polarity for 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate {[C<sub>*n*</sub>mim][OAc]} (*n* = 4, 6) ionic liquids. *RSC Advances*, **2015**, *5*, 70333–70338.
- Welton T.**, Ionic liquids: a brief history. *Biophys Rev.* **2018**, *10*, 691–706.
- Węglarzy A.**, Wpływ temperatury i ciśnienia na akustyczne i termodynamiczne właściwości imidku bis(trifluorometylosulfonylo)-1-butylo-1- metylopirolidyniowego. Praca magisterska, Katowice **2013**.
- Wilhelm E.**, What You Always Wanted to Know About Heat Capacities, But Were Afraid to Ask. *J. Solution Chem.* **2010**, *39*, 1777–1818.
- Wishart J. F.**, Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 956–961.

- Wojnarowska Z.**, Jarosz G., Grzybowski A., Pionteck J., Jacquemin J., Paluch M., On the scaling behavior of electric conductivity in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2014**, *16*, 20444–20450.
- Wohlfarth Ch., Wohlfarth B.**, Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry, vol. 16, Springer, **1997**.
- Wood N.**, Ferguson J. L., Gunaratne H. N., Seddon K. R., Goodacre R., Stephens G. M., Screening ionic liquids for use in biotransformations with whole microbial cells. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1843–1851.
- Wu K. J.**, Chen Q. L., He Ch. H., Speed of Sound of Ionic Liquids: Database, Estimation, and its Application for Thermal Conductivity Prediction. *AIChE J.* **2014**, *60*, 1120–1131.
- Yang J. -Z.**, Lu X. -M., Gui J. -S., Xu W. -G., A new theory for ionic liquids the Interstice Model Part 1. The density and surface tension of ionic liquid EMISE. *Green Chem.* **2004**, *6*, 541–543.
- Yebra F.**, Zemánková K., Troncoso J., Speed of sound in ionic liquids with a common ion as a function of pressure and temperature. *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *116*, 235–240.
- Yoke J. T.**, Weiss J. F., Tollin G., Reactions of Triethylamine with copper(I) and copper(II) halides. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1210–1216.
- Yunus N. M.**, Mutalib M. I. A., Man Z., Bustam M. A., Murugesan T., Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 491–495.
- Zaitsau D. H.**, Kabo G. J., Strechan A. A., Paulechka Y. U., Tschersich A., Verevkin S. P., Heintz A., Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303–7306.
- Zaitsau D. H.**, Fumino K., Emel'yanenko V. N., Yermalayeu A. V., Ludwig R., Verevkin S. P., Structure–Property Relationships in Ionic Liquids: A Study of the Anion Dependence in Vaporization Enthalpies of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *ChemPhysChem.* **2012**, *13*, 1868–1876.
- Zaitsau D. H.**, Yermalayeu A. V., Pimerzin A. A., Verevkin S. P., Imidazolium based ionic liquids containing methanesulfonate anion: comprehensive thermodynamic study. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *137*, 164–173.
- Zarei H., Keley V.**, Density and Speed of Sound of Binary Mixtures of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, *N,N*-Dimethylformamide, and *N,N*-Dimethylacetamide at Temperature Range of 293.15–343.15 K: Measurement and PC-SAFT Modeling. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 913–923.
- Zaripov Z. I., Gumerov F. M., Khairutdinov V. F., Musial M., Zorebski E., Dzida M., Abdulagatov I.**, Temperature effect on thermal conductivity and thermal diffusivity of Pyrrolidinium-Based Ionic liquids at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2019**, *485*, 135–145.
- Zhang S., Zhang Z. C.**, Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. *Green Chem.* **2002**, *4*, 376–379.
- Zhao H., Malhotra S. V.**, Applications of ionic liquids in organic synthesis. *Aldrichim. Acta.* **2002**, *35*, 75–83.

- Zhao H.**, Innovative Applications of Ionic Liquids as “Green” Engineering Liquids. *Chem. Eng. Comm.* **2006**, *193*, 1660–1677.
- Zhao L.**, Li Q., Ma L., Liu C., Sha F., Zhang J., Liquid density, viscosity, surface tension, and spectroscopic investigation of 1, 2-ethanediamine+ 1, 2-propanediol for CO<sub>2</sub> capture. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 374–385.
- Zmarzlik P.**, Konstrukcja i testowanie naczynka do pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w cieczach silnie tłumiących. Praca magisterska, Katowice **2014**.
- Zorębski E.**, **Zorębski M.**, Urządzenie do pomiaru prędkości grupowej fali ultradźwiękowej w ośrodkach ciekłych, Patent nr 151 084, 29.03.1991.
- Zorębski E.**, **Zorębski M.**, Gepert M., Ultrasonics absorption measurements by means of a megahertz – range measuring set. *J. Phys. IV France* **2006**, *137*, 231–235.
- Zorębski E.**, **Dzida M.**, A study of the acoustic and thermodynamic properties of 1,2-, and 1,3-butanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 101 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1010–1017.
- Zorębski E.**, **Góralski P.**, Molar heat capacities for (1-butanol+ 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 1601–1607.
- Zorębski E.**, **Dzida M.**, **Cempa M.**, Study of the effects of temperature and pressure on the acoustic and thermodynamic properties of 2-Methyl-2,4-pentanediol, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1950–1955.
- Zorębski E.**, **Deć E.**, Speeds of Sound and Isentropic Compressibilities for Binary Mixtures of 1,2-Ethanol with 1-Butanol, 1-Hexanol, or 1-Octanol in the Temperature Range from 293.15 to 313.15. *J. Mol. Liq.* **2012**, *168*, 61–68.
- Zorębski E.**, **Geppert-Rybczyńska M.**, **Zorębski M.**, Acoustics as a tool for better characterization of ionic liquids. A comparative study of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] imide room temperature ionic liquid. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3867–3876.
- Zorębski M.**, **Zorębski E.**, **Dzida M.**, **Skowronek J.**, **Jęzak S.**, **Goodrich P.**, **Jacquemin J.**, Ultrasonic Relaxation Study of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Probing the Role of Alkyl Chain Length in the Cation. *J. Phys. Chem. B* **2016a**, *120*, 3569–3581.
- Zorębski E.**, **Zorębski M.**, **Dzida M.**, Acoustic Nonlinearity Parameter B/A, Internal Pressure, and Acoustic Impedance Determined at Pressures up to 100 MPa for 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] imide. *Archives of Acoustic* **2016b**, *41*, 59–66.
- Zorębski E.**, **Zorębski M.**, **Musiał M.**, **Dzida M.**, **Ultrasonic Relaxation Spectra for Pyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides: A Comparison with Imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides.** *J. Phys. Chem. B* **2017a**, *121*, 9886–9894.
- Zorębski E.**, **Zorębski M.**, **Dzida M.**, **Lodowski P.**, **Kowalska-Szojda K.**, **Mirzaev S. Z.**, **Kaatze U.**, Supramolecular structure fluctuations of an imidazolium-based protic ionic liquid. *J. Chem. Phys.* **2017b**, *146*, 134505–1–10. **Zorębski E.**, **Zorębski M.**, **Dzida M.**, **Lodowski P.**, **Kowalska-Szojda K.**, **Feder-Kubis J.**, **Mirzaev S. Z.**, **Kaatze U.**, Erratum: "Supramolecular structure fluctuations of an imidazolium-based protic ionic liquid" [*J. Chem. Phys.* *146*, 134505 (2017)]. *J. Chem. Phys.* **2017b**, *147*, 139902–1.

Zorębski E., Zorębski M., Dzida M., Goodrich P., Jacquemin J., Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Imidazolium-Based and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature: Modeling of Isobaric Heat Capacity. *Ind. Chem. Eng. Res.* **2017c**, 56, 2592–2606.

**Zorebski E., Musiał M., Bałuszyńska K., Zorębski M., Dzida M., Isobaric and Isochoric Heat Capacities as well as Isentropic and Isothermal Compressibilities of Di- and Trisubstituted Imidazolium-Based Ionic Liquids as Function of Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57, 5161–5172.**

**Zorebski M., Musiał M., Dzida M., Relation between temperature-pressure dependence of internal pressure and intermolecular interactions in ionic liquids - comparison with molecular liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2019, 131, 347–359.**

Zorębski E., Zorębski M., komunikat prywatny, Uniwersytet Śląski, Katowice, **2019**.

Żak A., Dzida M., Zorębski M., Ernst S., A High Pressure Device for Measurements of the Sound velocity in Liquids. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, 71, 1756–1765.

Żarska M., Bartoszek K., Dzida M., High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. *Fuel* **2014**, 125, 144–151.

## 15. Dorobek naukowy

### PUBLIKACJE:

1. Dzida M., **Musiał M.**, Zorębski E., Zorębski M., Jacquemin J., Goodrich P., Wojnarowska Z., Paluch M., Comparative study of effect of alkyl chain length on thermophysical characteristics of five *N*-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imides with imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2019**, 278, 401–412 (IF= 4,513; 30 pkt. MNiSW).
2. **Musiał M.**, Zorębski M., Dzida M., Safarov J., Zorębski E., Hassel E., High pressure speed of sound and related properties of 1-ethyl-3-ethylimidazolium methanesulfonate. *J. Mol. Liq.* **2019**, 276, 885–896 (IF= 4,513; 30 pkt. MNiSW).
3. Zaripov Z. I., Gumerov F. M., Khairutdinov V. F., **Musiał M.**, Zorębski E., Dzida M., Abdulagatov I., Temperature effect on thermal conductivity and thermal diffusivity of Pyrrolidinium-Based Ionic liquids at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2019**, 485, 135–145 (IF= 2,197; 30 pkt. MNiSW).
4. Zorębski M., **Musiał M.**, Dzida M., Relation between temperature-pressure dependence of internal pressure and intermolecular interactions in ionic liquids - comparison with

- molecular liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *131*, 347–359 (IF= 2,631; 30 pkt. MNiSW).
5. Dzida M., **Musiał M.**, Zorębski E., Jęzak S., Skowronek J., Malarz K., Mrozek-Wilczkiewicz A., Musiol R., Cyranka A., Świątek M., Comparative study of the high pressure thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1,3-diethylimidazolium ethyl sulfates for use as sustainable and efficient hydraulic fluids. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10934–10943 (IF=6,140; 40 pkt. MNiSW).
  6. Kapkowski M., Popiel J., Siudyga T., Dzida M., Zorębski E., **Musiał M.**, Sitko R., Szade J., Balin K., Klimontko J., Zubko M., Polanski J., Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalcohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives. *Appl. Catal. B* **2018**, *239*, 154–167 (IF=11,698; 45 pkt. MNiSW).
  7. **Musiał M.**, Kuczak M., Mrozek-Wilczkiewicz A., Musiol R., Zorębski E., Dzida M., Trisubstituted imidazolium-based ionic liquids as innovative heat transfer media in sustainable energy systems. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7960–7968 (IF=6,140; 40 pkt. MNiSW).
  8. Zorębski E., **Musiał M.**, Bałuszyńska K., Zorębski M., Dzida M., Isobaric and Isochoric Heat Capacities as well as Isentropic and Isothermal Compressibilities of Di- and Trisubstituted Imidazolium-Based Ionic Liquids as Function of Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 5161–5172 (IF=3,141; 35 pkt. MNiSW).
  9. Dzida M., Zorębski E., **Musiał M.**, Comment on the paper of Naushad Anwar Riyazuddeen and Shama Yasmeen entitled “Volumetric, compressibility and viscosity studies of binary mixtures of [EMIM][NTf<sub>2</sub>] with ethylacetate/methanol at (298.15–323.15) K”: A critical discussion on the application PFP model and isentropic compressibility analysis. *J. Mol. Liq.* **2017**, *230*, 44–47 (IF= 3,648; 30 pkt. MNiSW).
  10. Feder-Kubis J., Geppert-Rybczyńska M., **Musiał M.**, Talik E., Guzik A., Exploring the surface activity of a homologues series of functionalized ionic liquids with a natural chiral substituent:(-)-menthol in a cation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2017**, *529*, 725–732 (IF= 2,714; 30 pkt. MNiSW).



11. **Musiał M.**, Malarz K., Mrozek-Wilczkiewicz A., Musiol R., Zorębski E., Dzida M., Pyrrolidinium-based ionic liquids as sustainable media in heat transfer processes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5, 11024–11033 (IF=5,951; 40 pkt. MNiSW).
12. Zorębski E., Zorębski M., **Musiał M.**, Dzida M., Ultrasonic Relaxation Spectra for Pyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides: A Comparison with Imidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl)imides. *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 9886–9894 (IF=3,177; 30 pkt. MNiSW).
13. Feder-Kubis J., **Musiał M.**, Dzida M., Geppert-Rybczyńska M., The new evolution of protic ionic liquids: Antielectrostatic activity correlated with their surface properties. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 41, 40–49 (IF= 4,421; 35 pkt. MNiSW).
14. **Musiał M.**, Zorębski E., Geppert-Rybczyńska M., Is there any sense to investigate volumetric and acoustic properties of more binary mixtures containing Ionic Liquids? *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, 87, 147–161 (IF= 2,726; 30 pkt. MNiSW).

#### ZGŁOSZENIE PATENTOWE:

M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, J. Popiel, J. Polański, M. Dzida, E. Zorębski, **M. Musiał**, T. Siudyga, Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu lub ich mieszanin oraz ich zastosowanie jako dodatków do paliw, Zgłoszenie patentowe nr P.423287

#### UDZIAŁ W KONFERENCJACH:

##### PREZENTACJE USTNE:

**M. Musiał**, M. Dzida, Metoda akustyczna jako narzędzie do poszukiwania nowych zastosowań cieczy jonowych, LXIV Otwarte Seminarium z Akustyki OSA 2017, 11.09–15.09.2017, Piekary Śląskie.

**M. Musiał**, M. Dzida, E. Zorębski, M. Zorębski, Thermodynamic speed of sound in Ionic Liquids, 47<sup>th</sup> Winter School on Wave and Quantum Acoustics, 26.02–01.03.2018, Szczyrk.

## PLAKATY:

**M. Musiał**, M. Geppert-Rybczyńska, E. Zorębski, Acoustic and volumetric characteristics of binary mixtures of Ionic Liquids with alkanols. 11<sup>th</sup> Winter Workshop on Molecular Acoustics, Relaxation and Calorimetric Methods, 03.03–06.03.2015, Szczyrk.

**M. Musiał**, M. Geppert-Rybczyńska, E. Zorębski, Effect of temperature on acoustic and volumetric properties of aqueous mixtures of ionic liquids. 12<sup>th</sup> Winter Workshop on Molecular Acoustics, Relaxation and Calorimetric Methods, 29.02–03.03.2016, Szczyrk.

E. Zorębski, M. Zorębski, **M. Musiał**, M. Dzida, Parametr nieliniowości b/a ośrodków ciekłych wyznaczany metodą termodynamiczną z pomiarów prędkości propagacji ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia, II Seminarium Ogólnoakademickie, Metody fizykochemiczne w badaniach naukowych, 23.04.2018, Sosnowiec.

K. Bałuszyńska, **M. Musiał**, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Dzida, Wykorzystanie badań fizykochemicznych do charakterystyki układów cieczy jonowych z nanocząstkami tlenku glinu w odniesieniu do właściwości termicznych, II Seminarium Ogólnoakademickie, Metody fizykochemiczne w badaniach naukowych, 23.04.2018, Sosnowiec.

W. Synoradzki, M. Dzida, E. Zorębski, M. Żarska, M. Zorębski, M. Daszykowski, **M. Musiał**, Ł. Burchacki, Wpływ temperatury zacierania ziarna na właściwości fizykochemiczne piwa gatunku Pale Ale, XII Seminarium Naukowe "Aktualne Problemy Chemii Analitycznej", 11.05.2018, Katowice.

## NAGRODY:

Laureatka stypendium dla Młodych Naukowców w formie pokrycia opłat związanych z uczestnictwem w Otwartym Seminarium z Akustyki 2017.

Stypendium JM Rektora UŚ dla najlepszego doktoranta na rok 2018/2019.